

**Verbindungshalbleiter und optoelektronische Materialien:
Herstellung von GaSb-Nanodrähten durch den
MOCVD-Prozess**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

M. Sc. Marcel Schwartz

geboren in Paderborn

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2011

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2008 bis Dezember 2011 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 08.02.2012

Gutachter:	Prof. Dr. Stephan Schulz
	Prof. Dr. Matthias Epple
Vorsitzende:	Prof. Dr. Elke Sumfleth

Für
Stephanie und meine Eltern

*„Der Mensch muss bei dem Glauben verharren,
dass das Unbegreifliche begreiflich sei;
er würde sonst nicht forschen.“*

Johann Wolfgang von Goethe
(Wilhelm Meisters Wanderjahre)

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	7
2	Einleitung	9
2.1	Halbleitermaterialien	9
2.2	Nanostrukturierte Halbleitermaterialien	13
2.2.1	Erzeugung von Materialfilmen	16
2.2.2	Erzeugung von Nanodrähten	25
2.2.3	Erzeugung von Gruppe 13-Antimoniden	27
2.3	Phasendiagramme von Au-Ga, Ga-Sb und Au-Ga-Sb	32
3	Ziel der Arbeit	37
4	Theoretischer Teil	39
4.1	Stibane/Distibane/Gallane	39
4.1.1	Historie	39
4.1.2	Synthesen	40
4.2	Darstellung von Gruppe 13/15-Heterozyklen	42
4.3	Eigenschaften der Precursoren	45
4.4	MOCVD-Anlagen	47
4.5	MOCVD-Studien: Metallkatalysierte Abscheidung von GaSb-Nanodrähten	51
4.5.1	Abscheidung des katalytisch aktiven Metalltropfens	52
4.5.2	Wachstum von GaSb-Nanodrähten	60
4.5.2.1	Abscheidung/Zersetzung von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ mit $i\text{Pr}_3\text{Sb}$	60
4.5.2.2	Abscheidung/Zersetzung von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ mit Et_4Sb_2	68
4.5.2.3	Au-katalysierte simultane Zersetzung von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und $i\text{Pr}_3\text{Sb}$	71
4.5.2.4	Au-katalysierte Zersetzung von $t\text{Bu}_3\text{GaSb}i\text{Pr}_3$ und $[t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$	80

5	Zusammenfassung und Ausblick	89
6	Experimenteller Teil	91
6.1	Arbeitstechniken	91
6.2	Verwendete Chemikalien	91
6.3	Analytik	92
6.4	Analysemethoden	93
6.5	Synthese der Precursoren	102
6.5.1	Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$	102
6.5.2	Synthese von Et_4Sb_2	103
6.5.3	Synthese von ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$	105
6.5.4	Synthese von $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$	106
6.5.5	Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$	108
6.6	Auswertung der MOCVD-Studien	109
6.6.1	Abscheidung von Ga-Tropfen	110
6.6.2	Erzeugung von Au-Tropfen	110
6.6.3	Abscheidung/Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$	111
6.6.4	Abscheidung/Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2	114
6.6.5	Au-katalysierte simultane Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$	115
6.6.6	Au-katalysierte Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$	118
6.6.7	Au-katalysierte Zersetzung von $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$	120
7	Literaturverzeichnis	123
8	Abbildungsverzeichnis	131
9	Tabellenverzeichnis	137
10	Danksagung	139
11	Publikationen	141
12	Lebenslauf	143
	Erklärung	147

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

°	Grad
1D	eindimensional
Å	Angström
At%	Atom-Prozent
Ag	Silber
Al	Aluminium
As	Arsen
Au	Gold
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
cm ⁻³	pro Kubikzentimeter
CVD	Chemical Vapor Deposition
CBE	Chemical Beam Epitaxy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Element der Gruppe V
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Fa	Firma
FET	Feld-Effekt-Transistor
Ga	Gallium
g	Gramm
GaAs	Galliumarsenid
GaN	Galliumnitrid
GaP	Galliumphosphid
GaSb	Galliumantimonid

h	Stunde
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IC	Integrated Circuit
InAs	Indiumarsenid
InP	Indiumphosphid
keV	Kilo-Elektronenvolt
LED	Light-Emitting-Diode
LPE	Liquid Phase Epitaxy
M	Element der Gruppe 13
Me	Methyl
mmol	Millimol
mbar	Millibar
mm	Millimeter
min	Minuten
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
MOCVD	Metall Organic Chemical Vapor Deposition
nm	Nanometer
PVD	Physical Vapor Deposition
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAED	Selected Area Electron Diffraction
Sb	Antimon
sccm	Standardkubikzentimeter
s	Sekunde
Si	Silizium
SLS	Solid-Liquid-Solid

^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl
^t BuLi	<i>tert.</i> -Butyllithium
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VLS	Vapor-Liquid-Solid
VPE	Vapor Phase Epitaxy
VSS	Vapor-Solid-Solid
W	Watt
Wt%	Massen-Prozent
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Vorwort

Diese Arbeit befasst sich mit den Abscheidungen von GaSb-Nanodrähten mittels MOCVD-Prozess ausgehend von metallorganischen Precursoren. Die MOCVD-Versuche wurden in selbstgeplanten und eigens angefertigten Kaltwand-Reaktoren („Cold-Wall“-Reaktoren) durchgeführt.

2 Einleitung

2.1 Halbleitermaterialien

Die Materialwissenschaften beschäftigen sich mit der Charakterisierung, Entwicklung, Erforschung und Herstellung sowie Verarbeitung von Funktionsmaterialien. Im letzten Jahrhundert wurden dabei für verschiedene Materialsysteme beachtliche Fortschritte erzielt. An dieser Stelle sei beispielsweise auf die Entwicklung extrem belastbarer keramischer Materialien^[1] oder auch der Halbleitermaterialien verwiesen. Während lange Zeit Si und Ge als Eigenhalbleiter Verwendung fanden, wurden in den letzten 30 Jahren signifikante Durchbrüche in dem Bereich der Verbindungshalbleiter erzielt. Der Halbleiter Germanium war als Material Vorreiter bei den elektronischen Materialien, wurde aber im Laufe der Zeit (60iger Jahre) von Si verdrängt, da die fortschreitende industrielle Entwicklung die Verarbeitung und Aufreinigung von Si vereinfachte. Germanium wurde früher für die Herstellung von Transistoren und Dioden verwendet^[2], als Verbindung mit anderen Materialien findet es heutzutage noch Anwendung als thermoelektrisches Material.^[3]

Halbleitermaterialien sind in der heutigen Zeit von großer Bedeutung, da ihre Anwendungsbereiche in den letzten Jahrzehnten stetig zugenommen haben. Ein Beispiel für den Einsatz von Halbleitermaterialien ist die LED (light emitting diode), welche als Ersatz für klassische Glühlampen eingesetzt wird und sich durch eine lange Lebensdauer und einen energiearmen Verbrauch auszeichnet. Das wichtigste Halbleitermaterial ist Si, welches für den Bau von Halbleitermaterialien oder in der Computerchip-Herstellung verwendet wird. Die Entwicklung, Verbreitung und Herstellung von Solarzellen für die Erzeugung alternativer, umweltschonender Energien haben hohe industrielle Bedeutung. Die zentrale Informationstechnologie benötigt eine Vielzahl dieser Halbleitermaterialien zur Entwicklung und Fertigung ihrer Produkte. Computer, Mobiltelefone, LED-Fernseher und das Internet sind heute aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken.

Als Verbindungshalbleiter sind an vorderster Stelle sogenannte II-VI-Materialien wie ZnSe oder CdTe sowie III-V-Materialien wie GaAs oder InP zu nennen. Gerade die letztgenannten zeigen gegenüber elementarem Si und Ge den großen Vorteil, dass sich ihre Bandlücken über einen großen Bereich nahezu beliebig einstellen lassen. Die Verbindungshalbleiter bestehen dabei aus einer Kombination von Elementen (Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle), wodurch neue Materialverbindungen erzeugt werden. Durch entsprechende Materialzusammensetzung und Kombination sowie Dotierung mit verschiedenen Elementen können die chemischen,

physikalischen und elektronischen Eigenschaften kontrolliert werden. Darüber hinaus zeigen diese Materialien einen direkten Bandübergang, während Si einen indirekten Bandübergang aufweist. Abbildung 2.1 zeigt die Elemente des Periodensystems, welche üblicherweise als Halbleitermaterialien eingesetzt werden.

		III	IV	V	VI
		B	C	N	O
		Al	Si	P	S
II	Zn	Ga	Ge	As	Se
	Cd	In	Sn	Sb	Te

Abbildung 2.1: Teil des Periodensystems der Halbleiterelemente der II-VI- und III-V-Gruppe sowie der Elementhalbleiter der IV-Gruppe, Si und Ge sind Einelementhalbleiter, wobei die II-VI- und III-V-Materialien Verbindungshalbleiter sind, wie z.B. ZnSe und CdTe sowie GaAs und InP^[4]

Die Halbleiter werden aufgrund ihrer Eigenschaften zwischen den Metallen (Leiter) und den Isolatoren (Nichtleiter) eingeordnet. Halbleitermaterialien verhalten sich z.B. bei Temperaturänderung anders als Metalle oder Isolatoren. Bei Temperaturerhöhung werden Halbleitermaterialien elektronisch „leitend“, während bei Metallen die Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung aufgrund der zunehmenden Schwingung der Ladungselektronen und der damit einhergehenden gegenseitigen Behinderung durch Abstoßung der Elektronenhüllen abnimmt. Halbleiter haben eine hinreichend kleine Bandlücke, dadurch können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Diese benötigte Energie wird als „band-gap-Energie“ E_g bezeichnet. Wenn die Energie < 4 eV ist, spricht man von einem Halbleiter, bei Energien über 4 eV von einem Isolator. Ist die Zone zwischen den beiden Energiebändern sehr schmal ($E_g < 0,1$ eV) oder wenn Valenz- und Leitungsband überlappen, dann bezeichnet man diesen Festkörper als elektrischen Leiter.^[5]

Halbleiter lassen sich zudem in direkte und indirekte Halbleiter einteilen. Bei einem direkten Halbleiter (Bsp. GaAs) liegen Valenz- und Leitungsband direkt übereinander. Bei einem indirekten Halbleiter ist das Maximum des Valenzbandes gegenüber dem Minimum des Leitungsbandes verschoben (Bsp. Si). Diese Art von Halbleiter benötigt einen zusätzlichen Impuls für den Übergang. Bei Halbleitern mit einem direkten Übergang ist der Verlauf der Elektronenanregung schneller gegenüber den indirekten Übergängen, daher sind diese

Halbleiter industriell bevorzugt. In Abbildung 2.2 werden der direkte und indirekte Übergang gezeigt.

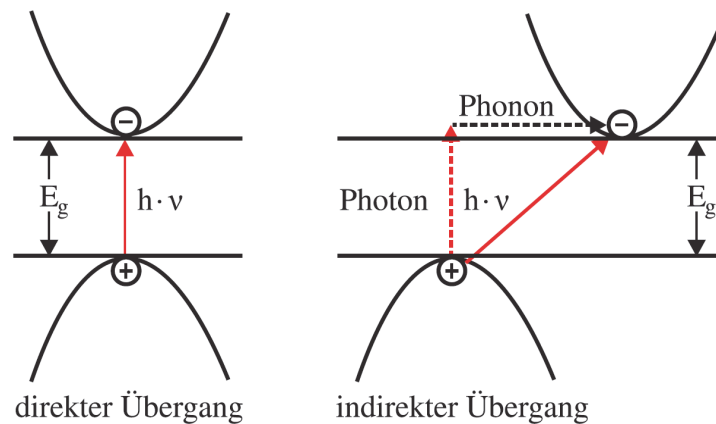


Abbildung 2.2: Direkter und indirekter Übergang bei der Absorption von Photonen^[6]

Elementhalbleiter haben bei einer Temperatur von 0 K die Eigenschaften eines Isolators mit einem voll besetzten Valenzband und einem leeren Leitungsband. Durch Temperaturerhöhung wird die Anzahl der Elektronen im Leitungsband erhöht, was einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge hat. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt dabei exponentiell mit der Temperatur zu. Jedes Elektron, welches vom Valenzband in das Leitungsband gelangt, hinterlässt im Valenzband eine freie positive Stelle (Loch). Die fehlende negative Ladung erscheint wie ein positiver Ladungsträger.^[6] Die Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern und Metallen liegt zwischen $10^{13} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.^[7] Abbildung 2.3 stellt die Ladungsträgerkonzentration für Halbleiter, Halbmetalle und Metalle dar.

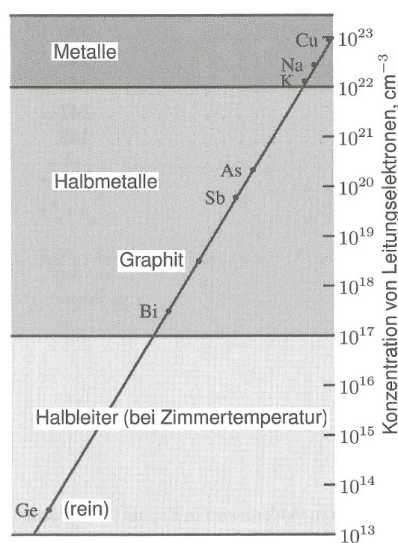


Abbildung 2.3: Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern, Halbmetallen und Metallen^[7]

Soll nun eine bestimmte Leitfähigkeit in einem Halbleiter erzeugt werden, so muss je nach Breite der Bandlücke unterschiedlich viel Energie aufgewendet werden, z.B. durch Wärmezufuhr. Bei Silizium muss aufgrund der Bandlücke von 1,17 eV^[8] mehr Energie zugeführt werden als beispielsweise für GaSb mit 0,812 eV^[9], um eine ähnliche Leitfähigkeit zu erzielen.^[5] Tabelle 2.1 gibt einige Bandlückenenergien von Elementen und Verbindungshalbleitern wieder.

Halbleiter	E_g [eV]
Si	1,17
Ge	0,744
GaAs	1,52
GaSb	0,812
InAs	0,417
InSb	0,235
InP	1,424

Tabelle 2.1: Band-Gap-Energien E_g [eV] für einige Elemente und Verbindungshalbleiter bei 0 K [8,9,10,11]

Gegenüber dem Silizium und Germanium haben III-V-Materialien einen entscheidenden Vorteil. Durch eine Kombination von Gruppe 13- und Gruppe 15-Elementen kann die Bandlücke exakt verändert werden, was auch als „band-gap-engineering“ bekannt ist (siehe Abbildung 2.4).

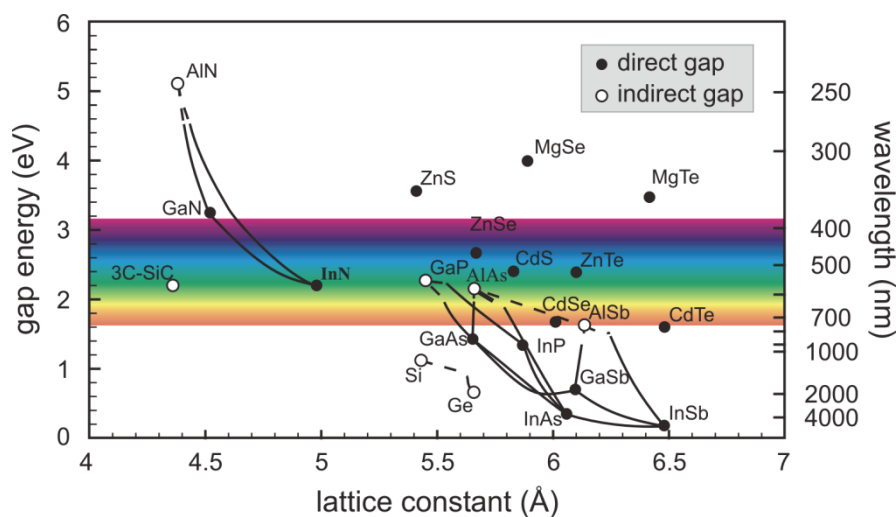


Abbildung 2.4: Auftragung der Band-Gap-Energie gegen die Gitterkonstante von Halbleitern bei Raumtemperatur^[12,13]

Die III-V-Halbleiter eignen sich daher für Anwendungen in der Optoelektronik und in der Photovoltaik (siehe Tabelle 2.2).^[14,15] Eine weitere bedeutende Anwendung dieser Materialien

liegt in der Herstellung von LED's (light emitting diodes) und Halbleiterlasern (solid state laser).

Halbleiterverbindungen	Anwendungsbereiche
GaAs	Solarzellen, Leuchtdioden
GaAs/AlGaAs	Laser, Solarzellen, Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit (engl. HEMT), Bipolartransistor mit Heteroübergang (engl. HBT), Feldeffekttransistoren (FET's)
GaP	rote LED
GaAsP	rote LED
InGaP	rote LED
AlGaInP	gelbe/grüne LED
InGaP/AlGaInP	roter Laserpointer
GaSb/AlGaInP	Thermographiegeräte, Umweltsensoren
GaN	blaue LED
InGaN	grüne LED
InP	Gunndiode (Mikrowellentechnik) ^[16] , Wetter-Radar-Geräte
InP/InGaAs	Detektor in der Lichtwellenleitertechnologie
InGaAsP	Emitter in der Lichtwellenleitertechnologie

Tabelle 2.2: Anwendungsbereiche für III-V-Halbleitermaterialien^[14]

2.2 Nanostrukturierte Halbleitermaterialien

Komplexe Applikationen in den Bereichen der Nanoelektronik und Optoelektronik erfordern heutzutage Materialien, welche vom strukturellen Aufbau her immer kompakter und kleiner sein sollten. Der Trend geht zu einer Miniaturisierung der Materialien, wodurch Werkstoffe in nanostrukturierter Form bevorzugt werden. Daher ist die kontrollierte Synthese von null- (Quantum-Dots), ein- (Nanodrähte) und zweidimensionalen (Film) nanostrukturierten Materialien von entscheidender Bedeutung. Zweidimensionale Materialien (Filme) können durch verschiedene etablierte Prozesse kontrolliert hergestellt werden, wobei das MOCVD-Verfahren von großer Bedeutung ist. Erstmals wurden zweidimensionale Filme mit diesem Prozess in den 60er Jahren in Form von InP (*Didchenko et al.*, 1960) und InSb (*Harrison u. Tomkins*, 1962) in geschlossenen Glasampullen hergestellt. Im Jahre 1968 beschrieb

Manasevit et al. die Abscheidung von Materialfilmen (GaAs) auf isolierten Substraten ausgehend von metallorganischen Verbindungen und er beschrieb diesen Prozess erstmalig als „metal organic chemical vapor deposition“ (MOCVD).^[17]

Eindimensional nanostrukturiertes Material wird in die Bereiche Nanodraht (Nanowire), Nanoröhre (Nanotube) und Whisker eingeteilt. Nanodrähte sind Drähte mit einem festen Kern und einem Durchmesser < 100 nm. Nanoröhren können aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein, weisen aber einen hohlen Kern auf. Der innere Kern wird meistens durch selektives Wegätzen entfernt. Whisker dagegen sind größere Gebilde mit einem festen Kern.^[18,19]

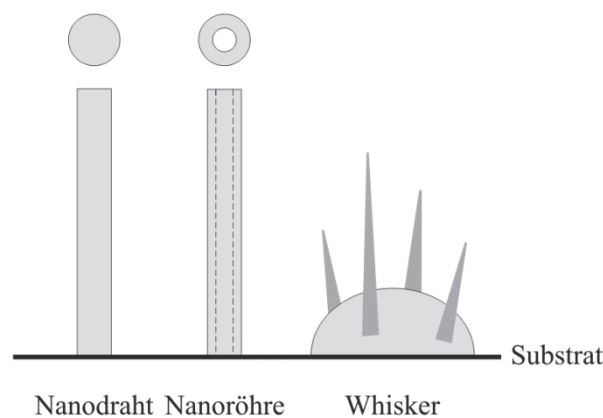


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Nanodraht, Nanoröhre und Whisker

Nanomaterialien unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von den Bulkmaterialien des gleichen Materials. Bei den Bulkmaterialien sind die Form und Größe des Materials verschieden. Nanostrukturierte Materialien (Nanodraht, Nanopartikel) liegen in der Größenordnung von 1-100 nm vor. Aufgrund ihrer geringen Größe haben Nanomaterialien ein höheres Oberflächen-Volumenverhältnis gegenüber dem entsprechenden Bulkmaterial, was deren Materialeigenschaften verändert sowie ihre vergleichsweise höhere Reaktivität bedingt.^[20,21] Im Vergleich zu den Bulkmaterialien zeigen nanostrukturierte Materialien z. T. drastische Veränderung in ihren chemischen, physikalischen, elektronischen bzw. optoelektronischen Eigenschaften. Beispielsweise wird der Schmelzpunkt geringer^[22], magnetische Materialien, die ferromagnetisch sind, können durch einen Phasenübergang superparamagnetisch werden und Bulkmaterialien mit einem indirekten Energieübergang wechseln zu Materialien mit einem direkten Energieübergang (Bsp. Si).^[23,24] Inerte Metalle können zudem katalytisch aktiv werden.^[25] Für die Synthese nanostrukturierter Materialien sind Elementhalbleiter (Si, Ge), III-V-Halbleiter (GaN, GaAs, GaP, InP, InAs), II-VI-Halbleiter

(ZnS, ZnSe, CdSe, CdS), Oxide (Indium-Zinnoxid, (ITO)), ZnO, MgO, SiO₂, CdO) und Hartstoffe wie Carbide (SiC, B₄C) und Nitride (Si₃N₄) von Bedeutung.^[19] ZnO findet in Nanodrahtform beispielsweise Anwendung als Laserresonator.^[26] Wenn die Nanomaterialien als Kristall erzeugt wurden, können sie auch als optisches Material eingesetzt werden. Als Beispiel dienen hierbei GaN und AlGaN, welche ohne Defekte nicht in der Bulkform synthetisiert werden können.^[27] Ebenso können die Nanodrähte mit ihrer Geometrie als Feldeffekttransistoren (FET's) oder als Einelektron-Transistoren verwendet werden.^[28,29] Verschiedene Prototypen von FET's aus Nanodrähten konnten realisiert werden, die aus dem Material Si, InP oder n-GaN bestanden.^[30,31,32] Das oben genannte Verhältnis von Oberfläche zum Volumen der Nanodrähte macht sie einsetzbar als chemische Sensoren mit einer sehr hohen Empfindlichkeit.^[33] InP-Nanodrähte konnten zur Herstellung einer InP-LED bereits verwendet werden.^[34]

Die Herstellung von eindimensionalen Strukturen stellt eine große technologische Herausforderung gegenüber der Erzeugung von zweidimensionalen Filmen dar. Ein zentraler Aspekt bei der Erzeugung von Nanodrähten, die in der Nanotechnologie angewendet werden, ist der so genannte „*bottom-up*“-Ansatz, was bedeutet, dass Nanomaterialien durch einen kontrollierten Vorgang aus Atomen aufgebaut werden.^[35] Bei den bottom-up-Methoden handelt es sich um ein definiertes Wachstum von Nanomaterialien. Zu diesen Methoden gehört die Epitaxie, wobei Material auf ein anderes Material aufgedampft wird, mit dem Ziel neuartige kristalline Strukturen zu erzeugen.^[36] In der Industrie wird stattdessen Startmaterial aus großen Materialstücken (Metalle) zum Aufbau verwendet, was als „*top-down*“-Ansatz bezeichnet wird.^[35] Hierbei werden Nanomaterialien mittels technischer Hilfsmittel anhand von lithographischen Verfahren hergestellt. Als Beispiel sei die Interferenzlithographie erwähnt, wobei ein mit Photolack überzogenes Substrat mit zwei UV-Laserstrahlen strukturell belichtet wird. Nach dem Reinigen der belichteten Stellen läßt sich dort dann das Material aufwachsen.^[36]

Nanomaterialien lassen sich sowohl in Lösung (null- und eindimensional) in Form von Tropfen oder Nanodraht und über die Gasphase (null-, ein- und zweidimensional) als Tropfen, Nanodraht oder Film erzeugen.

2.2.1 Erzeugung von Materialfilmen

Die Darstellung von dünnen Materialfilmen konnte bereits mit verschiedenen Methoden erfolgreich etabliert werden. Diese Methoden werden eingeteilt in physikalische und chemische Verfahren (siehe Tabelle 2.3).

chemische Verfahren		physikalische Verfahren	
(MO)CVD	Metal Organic Chemical	LPE	Liquid Phase Epitaxy
	Vapor Deposition	PVD	Physical Vapor Deposition
VPE	Vapor Phase Epitaxy	MBE	Molecular Beam Epitaxy
CBE	Chemical Beam Epitaxy		

Tabelle 2.3: Übersicht der chemischen und physikalischen Abscheideverfahren^[14,17,37]

Eine klassische Methode für die Abscheidung von Halbleiterfilmen ist der LPE-Prozess. Das epitaktische Wachstum bezeichnet das kristallographisch orientierte Aufwachsen von einem Material auf einer kristallinen Oberfläche der gleichen Zusammensetzung.^[38] Dazu wird der Materialfilm aus der Schmelze eines Elements oder aus einer Legierung auf einem Substrat hergestellt. Die Substrattemperatur ist dabei niedriger als die Temperatur der Materialschmelze. Durch die LPE können sehr reine epitaktische Schichten produziert werden, allerdings nicht auf großen Flächen. Die Zusammensetzung der Schicht und die Morphologie sind bei diesem Prozess homogen. Beim Aufbau von Multischichtsystemen führt die LPE jedoch zu Problemen, da hierbei eine präzise Kontrolle der Grenzflächen beim Wachstum schwierig ist. Die Methode wird zur Herstellung von Feststofflasern kommerziell eingesetzt.^[14]

Bei dem PVD-Prozess wird das Material, welches abgeschieden werden soll, zunächst in die Gasphase überführt. Das Material wird im Hochvakuum verdampft und anschließend an der Substratoberfläche wieder kondensiert. Materialien wie Gold und Aluminium konnten so als Film für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen (IC) abgeschieden werden. Das Element kann auch mit Hilfe des Sputterprozesses in die Gasphase überführt werden. Sputtern ist ein Prozess, bei dem die Atome an der Oberfläche eines Materialtargets durch das Bombardieren von energetisch geladenen Ionen entfernt werden.^[38]

Das gängigste industrielle Verfahren zur Herstellung von Halbleitern ist das MBE-Verfahren. Beim MBE-Verfahren werden die Elemente im Hochvakuum ($< 10^{-10}$ mbar) getrennt voneinander in Knudsen-Zellen verdampft. Die so generierten Molekülstrahlen treffen dann auf

das Substrat. Somit lassen sich dünne Filme mit einer hohen Reinheit herstellen.^[14] Der CBE-Prozess ist eine Kombination aus dem MBE- und dem CVD-Verfahren. Der Unterschied zum MBE-Verfahren ist, dass sich die Precursorquelle (Vorläufermoleküle) außerhalb der Reaktorkammer befindet und für die Abscheidung Ultrahochvakuumbedingungen (UHV, 10^{-7} - 10^{-12} mbar) vorliegen müssen. Die Precursoren werden mit einem Trägergas in die UHV-Reaktorkammer transportiert, wo sie direkt auf das temperierte Substrat aufprallen. Auf der Substratoberfläche werden sie zersetzt und in den Materialfilm eingebaut. Gasphasenreaktionen treten bei diesem Prozess nicht auf, da beim CBE-Prozess in der Grenzschicht („boundary layer“) über dem Substrat nur sehr wenige Precursormoleküle vorhanden sind. Diese Grenzschicht ist eine Schicht aus heißem Gas und grenzt direkt an das Substrat. Unter UHV-Bedingungen haben die Moleküle eine sehr große mittlere freie Weglänge, das bedeutet, dass kaum Stöße untereinander stattfinden und dadurch keine Gasphasenreaktionen auftreten können. Die Wachstumskinetik ist auf die Pyrolysereaktionen auf der Substratoberfläche begrenzt.^[14,17]

Beim VPE-Prozess werden nur gasförmige Precursoren für die Materialherstellung verwendet. Zum Einsatz kommen bei dieser Abscheidungsvariante Elementhalogenide wie z.B. AsCl_3 , PCl_3 oder GaCl_3 , zu deren Herstellung gasförmiges HCl über das entsprechende Element geleitet wird. Dabei befinden sich die Substanzquelle und das Substrat in einem Quarzglasreaktor, welcher aus zwei beheizbaren Zonen besteht, jeweils für die Substanzquelle und das Substrat. Die Substanzquelle befindet sich direkt am Gaseinlass, dahinter liegt das auf Abscheidetemperatur geheizte Substrat. Die reaktiven Precursoren werden dabei „*in situ*“ generiert. Mit dem VPE-Prozess werden Materialien wie InP , GaAs oder GaAsP abgeschieden. GaAsP -LED's werden heute routinemäßig mit dieser Technik hergestellt.^[37,39]

Der CVD-Prozess

Das CVD-Verfahren wurde in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts von *H. M. Manasevit* entwickelt. Bei diesem Verfahren werden Precursoren über die Gasphase z. T. unter Zuhilfenahme eines Trägergases zur Reaktorkammer transportiert und dort an einem beheizten Substrat zersetzt. Manasevit nannte diese Technik MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), um den Gasphasentransport des Metalls durch eine metallorganische Komponente zu beschreiben. Als Precursoren eignen sich metallorganische

Verbindungen wie z.B. Et_3Ga und gasförmige Hydride wie AsH_3 . Eine der ersten MOCVD-Reaktionen nach dem von Manasevit entwickelten Prozess war die Reaktion der beiden Precursoren GaMe_3 und AsH_3 , welche zur Abscheidung von GaAs-Schichten diente (Abbildung 2.6).^[14,40]

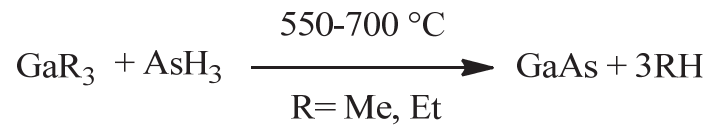


Abbildung 2.6: Erste CVD-Reaktion zur Herstellung von GaAs^[14,40,41]

Tabelle 2.4 zeigt einen Vergleich zwischen dem klassischen CVD-Verfahren und dem MOCVD-Verfahren.

	CVD-Verfahren (klassisch)
Precursoren	binäre Elementhalogenide und -hydride (AlCl_3 , TiCl_4 , NH_3 , CH_4 , usw.) eingeschränkte stoffliche Variationsmöglichkeit
Precursoreigenschaften	kinetisch stabile Precursoren, hohe Aktivierungsenergien
Prozesstemperaturen und Auswirkung	hohe Prozesstemperaturen ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$); nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht beschränkt auf thermodynamisch stabile Phasen etablierte Prozesstechnik auf Mehrkomponentenstrategie beschränkt
	MOCVD-Verfahren
Precursoren	metallorganische Verbindungen große strukturelle und stoffliche Vielfalt
Precursoreigenschaften	kinetisch labile Precursor, niedrige Aktivierungsenergien
Prozesstemperaturen und Auswirkung	substratschonende Prozessbedingungen (25 bis $600\text{ }^\circ\text{C}$) fern vom thermodynamischen Gleichgewicht Abscheidung thermodynamisch metastabiler (neuer) Phasen möglich neue Prozesstechnik Einkomponentenstrategie möglich

Tabelle 2.4: Vergleich des klassischen CVD-Verfahrens mit dem MOCVD-Verfahren^[41]

Das CVD-Verfahren besteht aus mehreren fundamentalen Schritten (Abbildung 2.7). Der Precursor muss als erstes zersetzungsfrei in die Gasphase überführt werden. Das Trägergas wird mit Precursormolekülen (Massenfluss) angereichert und gelangt durch den Reaktoreingang zur Reaktionszone. Die Abscheidungszone, also die Substratoberfläche, erreicht der

Precursor, indem er durch die Grenzschicht, die sich über dem Substrat befindet, diffundiert. Die Dicke der Grenzschicht ist proportional zum Arbeitsdruck.

An der Substratfläche finden dann die Oberflächenprozesse statt. Das Precursormolekül wird an der Substratoberfläche adsorbiert (Physi-, Chemisorption). Durch die Oberflächendiffusion kann sich das Precursormolekül auf der Oberfläche frei bewegen. Anschließend kommt es zu Zersetzungsreaktionen, wodurch die im Precursor enthaltenen Liganden durch homolytischen oder heterolytischen Bindungsbruch abgespalten werden. Die gebildeten (organischen) Spaltprodukte desorbieren bei dieser Oberflächenreaktion und werden mit dem Gasstrom aus dem System entfernt. Durch Nukleation bildet sich schließlich der Film auf dem Substrat. Wird ein kristalliner Film auf demselben Material aufgewachsen, so spricht man von Homoepitaxie, bei verschiedenen Materialien von Heteroepitaxie.^[17] In Abbildung 2.7 sind die fundamentalen CVD-Prozesse gezeigt.

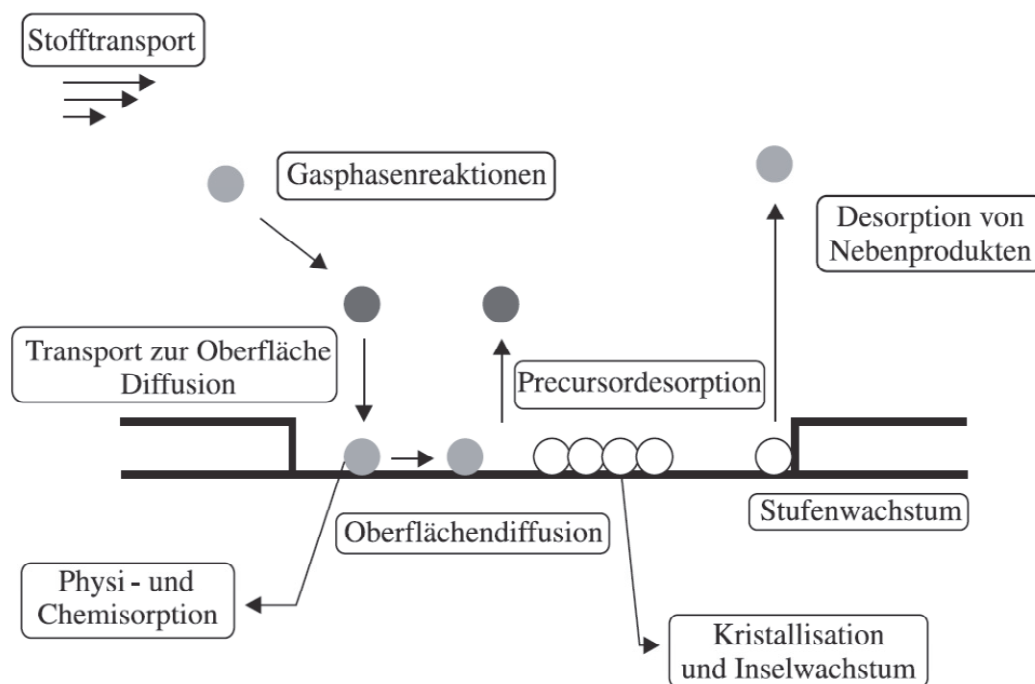


Abbildung 2.7: CVD-Fundamentalprozesse^[14]

Wachstumsprozesse

Die Wachstumsrate für Materialfilme wird hauptsächlich durch die Substrattemperatur, den Reaktordruck und die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt. Die Wachstumsprozesse werden je nach Substrattemperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wird, eingeteilt (Abbildung 2.8).^[17,38,42] Bei niedrigen Temperaturen ist die Wachstumsgeschwindigkeit

kinetisch kontrolliert, das heißt, die Filmwachstumsgeschwindigkeit hängt nur von der Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion an der Substratoberfläche ab. Diesem Bereich der Wachstumsrate liegt die Arrhenius-Gleichung zu Grunde. Wird die Energie erhöht, ist auch die Zerfallsgeschwindigkeit größer und die Filmwachstumsgeschwindigkeit höher. Gleichung 1 beschreibt die Wachstumsrate.

$$\text{Wachstumsrate} = A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (1)$$

mit A: Vorfaktor, R: allgemeine Gaskonstante, T: Temperatur, E_A : Aktivierungsenergie

Bei etwas höheren Temperaturen ist die Wachstumsgeschwindigkeit nahezu temperatur-unabhängig (diffusionskontrollierter Bereich). Die Wachstumsrate wird vom Massentransport (Fluss der Precursormoleküle) zur Oberfläche kontrolliert und hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Boundary Layer ab. Annähernd alle Moleküle, die bis zur Oberfläche diffundieren, werden an der Substratoberfläche zersetzt. Diese Temperatur-unabhängigkeit kommt in Kaltwand-Systemen zum Tragen, da es meist schwierig ist, das Substrat gleichmäßig zu heizen.

Die Wachstumsrate nimmt bei hohen Temperaturen aufgrund der zunehmenden Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht, der Substanzverringern der Reaktanden an den Reaktorwänden und der Desorption der Precursormoleküle bzw. des Filmmaterials ab. Bei einem Vakuum $< 10^{-4}$ mbar existiert keine Grenzschicht mehr und das Filmwachstum wird kontrolliert durch die Substrattemperatur und die Zersetzung der Precursorfragmente.^[14]

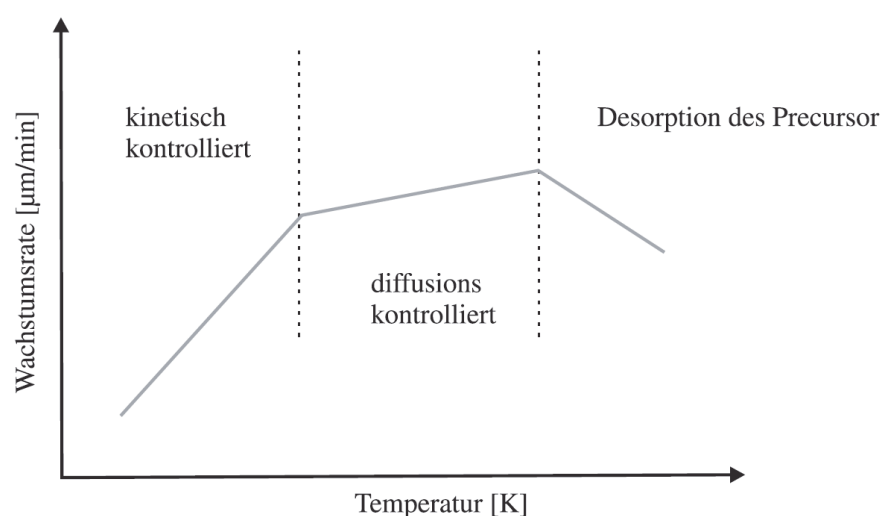


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Filmwachstumsrate von der Substrattemperatur^[42,43]

Jeder Prozessschritt muss kontrolliert ablaufen, um dünne Filme mit einer einheitlichen Zusammensetzung und Schichtdicke zu erhalten. Unerwünschte Nebenreaktionen wie z.B. die Precursordesorption von der Oberfläche sowie chemische Reaktionen der Precursormoleküle in der Gasphase, sogenannte „Pre-reactions“ wie z.B. Zerfallsreaktionen und Rekombinationen der Moleküle, welche zur Bildung von neuen Verbindungen mit neuen physikalisch-chemischen Eigenschaften führen können, sind dabei nach Möglichkeit zu vermeiden.^[17,39]

Zerfallsmechanismen des Precursors

Typische Zersetzungsreaktionen sind die β -Hydrid-Eliminierungsreaktion und die homolytische dissoziative Bindungsspaltung. Eine β -H-Eliminierung tritt nach der Precursoradsorption an der Substratoberfläche ein, wo das β -H-Atom eliminiert und in einem weiteren Schritt dann das Alken bzw. Wasserstoff (H_2) desorbiert werden. Hohe Substrattemperaturen begünstigen einen unerwünschten Kohlenstoffeinbau in den Film. Bei dem homolytischen Bindungsbruch der σ -Bindung bilden sich reaktive Radikale, die ebenfalls den Kohlenstoffeinbau fördern. Durch gezieltes Einsetzen von verschiedenen Reaktivgasen, wie z.B. Wasserstoff, kann der Kohlenstoffeinbau verringert (Bildung flüchtiger Produkte, Beispiel Methan) und die Qualität der entstehenden Materialien verbessert werden.^[41] Alternativ wird das Gruppe 15-Hydrid (RH_3) in großem Überschuss zugesetzt, welches beim Zerfall atomaren Wasserstoff freisetzt. Abbildung 2.9 zeigt schematisch die β -H-Eliminierung an einer AlGaAs-Wachstumsoberfläche und Abbildung 2.10 den homolytischen M-C-Bindungsbruch.

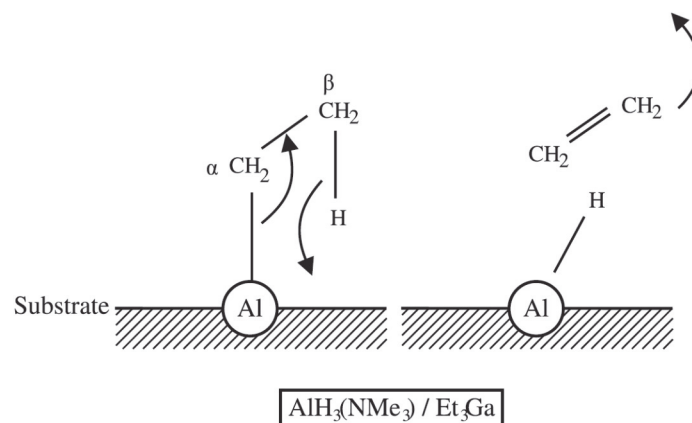
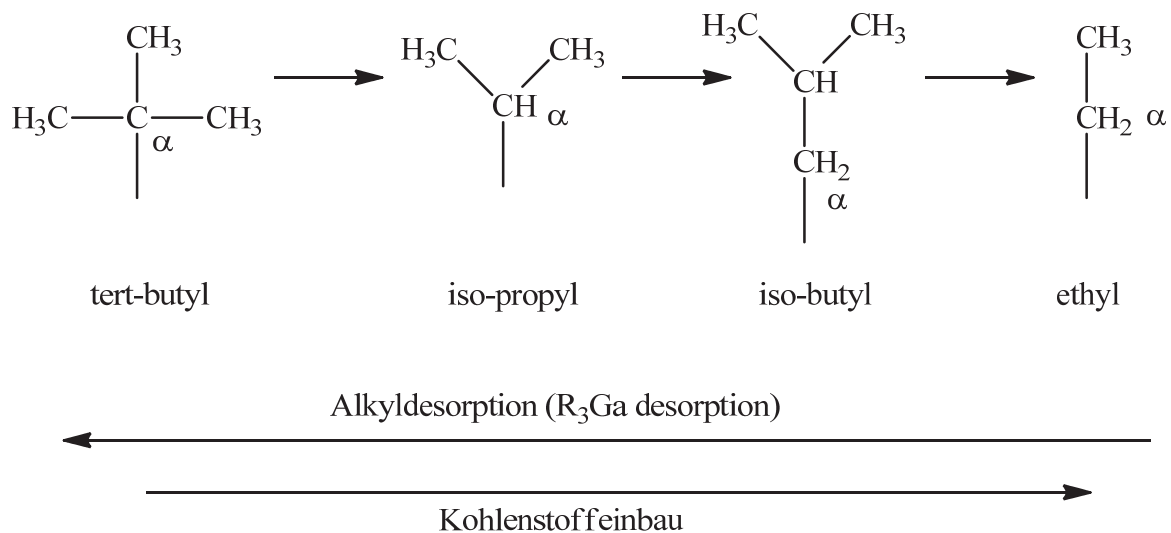


Abbildung 2.9: Beispiel für die Entfernung von Ethen von einer AlGaAs-Oberfläche durch β -H-Eliminierung^[14]

Abbildung 2.10: Homolytischer M-C-Bindungsbruch^[44]

Durch die Variation der Liganden (sterischer Anspruch) kann der Kohlenstoffeinbau in den Substratfilm ebenfalls kontrolliert werden. Mit zunehmendem sterischen Anspruch des Alkylrestes R (z.B. ^tBu-Gruppe) wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung schwächer, so dass die Prozesse bei geringeren Temperaturen ablaufen können. Die Bindungsenergie des ^tBu₃Ga ist viel geringer, bedingt durch den sterischen Anspruch der tert-Butylgruppen, verglichen mit denen des Et₃Ga oder ⁱBu₃Ga.^[41] Zudem werden die gebildeten Radikale im gleichen Maße stabiler, was den Einbau von Kohlenstoff verringert. Abbildung 2.11 verdeutlicht die sterischen Faktoren am Beispiel von Alkylgalliumverbindungen.

Abbildung 2.11: Sterische Faktoren am Beispiel des CBE-Wachstums^[14]

CVD-Reaktortypen

CVD-Reaktoren unterscheidet man in Kalt- und Heißwand-Reaktoren. Der Reaktor kann aus Metall, Quarzglas oder aus deren Kombination aufgebaut sein. Abbildung 2.12 zeigt den schematischen Aufbau der beiden Reaktortypen:

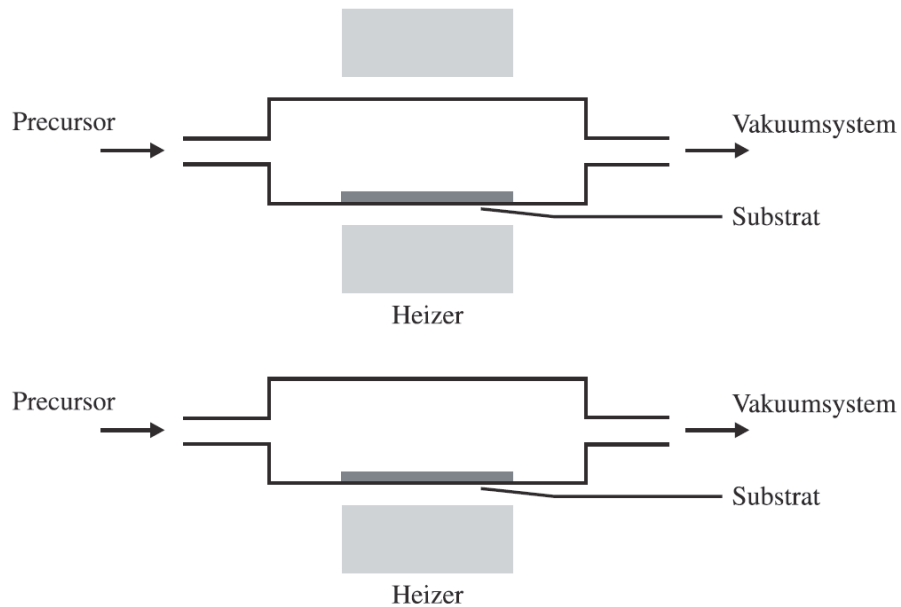


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung Heiß- und Kaltwand-Reaktor^[39]

Beim Heißwand-Reaktor wird das Substrat von außen geheizt, daher ist dieser einfach aufgebaut, leicht zu bedienen und vergleichsweise kostengünstig. Als Aufbau kann z.B. ein Quarzglasrohr verwendet werden, welches durch einen Röhrenofen geführt und das Substrat in der Mitte positioniert wird. Von Nachteil ist, dass es nicht nur zu Zersetzungsreaktionen auf dem Substrat kommt, sondern auch an der erhitzten Reaktorwand, was die Ausbeute verringert. Zudem kommt es bei diesen Reaktortypen vermehrt zu unerwünschten Gasphasenreaktionen.

Bei einem Kaltwand-Reaktor wird nur das Substrat geheizt. Die Nebenreaktionen an der Reaktorwand und in der Gasphase sind minimiert, da der Heizer nur dort, wo das Substrat liegt, dieses auch auf die gewünschte Temperatur bringt. Dadurch können höhere Wachstumsraten erzielt werden, da der Verlust des Precursors geringer ist. Nachteil bei einem Kaltwand-Reaktor ist der Substratheizer, welcher immer einen Temperaturgradienten von innen nach außen aufweist, was zu einer Konvektion führen kann und dadurch Substratfilme mit einer uneinheitlichen Zusammensetzung entstehen.^[42]

Precursortypen

Je nach System kann für die Precursoren ein *Single-Source-Ansatz* oder der klassische *Dual-Source-Ansatz* gewählt werden (Abbildung 2.13). Beim Dual-Source-Ansatz werden die gewünschten Materialfilme aus mehreren getrennten Precursorsystemen aufgebaut. Um III-V-

Materialien herstellen zu können, werden Precursoren aus der Gruppe III und der Gruppe V verwendet. Dagegen ist beim Single-Source-Ansatz die gewünschte Materialzusammensetzung bereits auf molekularer Ebene in einem einzigen Precursor enthalten (Präorganisation).^[45]

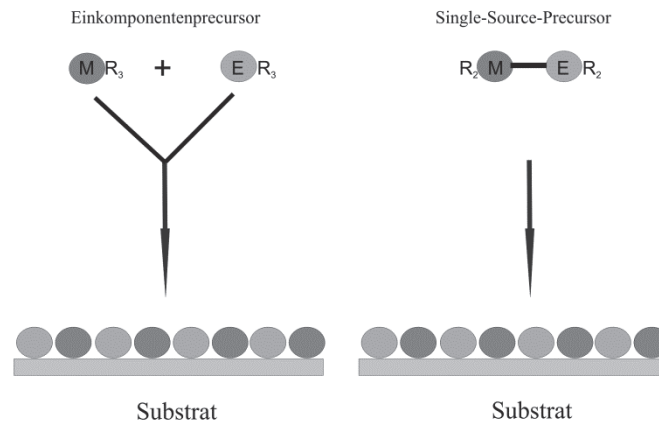


Abbildung 2.13: CVD-Prozess mit zwei Einkomponentenprecursoren (Dual-Source-Ansatz) sowie einem alternativen Single-Source-Precursor^[45]

Der Single-Source-Ansatz bietet gegenüber dem Dual-Source-Ansatz den Vorteil, dass die Materialzusammensetzung im Precursor bereits einem definierten Verhältnis entspricht, was für eine homogene III-V-Materialabscheidung entscheidend ist. Da Single-Source-Precursoren häufig Feststoffe sind, ist das Abwiegen und Befüllen in die Probenvorrichtung in der Glovebox einfacher. Sie zeigen oft eine geringere Toxizität und sind weniger oxidations- und hydrolyseempfindlich. In diesen Systemen sollten die materialbildenden Komponenten eine stärkere Bindung untereinander aufweisen als zu den organischen Resten. Durch die geringere Bindungsenergie können die Alkylreste leichter abgespalten werden. Dies verringert die Verunreinigung durch Kohlenstoffeinbau in das Material. Als Nachteil ist der geringe Dampfdruck der Single-Source-Precursoren gegenüber den flüssigen Precursoren zu nennen.

Der Dual-Source-Ansatz hat daher den Vorteil, dass die Precursoren flüssig vorliegen und somit einen größeren Dampfdruck aufweisen. Durch den größeren Dampfdruck können die Precursoren einfacher in die Gasphase überführt werden. Dadurch sind die Konstruktion und die Herstellung der Bubblersysteme leicht umzusetzen und in der Fertigung kostengünstig. Nachteilig beim Dual-Source-Ansatz wirkt sich aus, dass die gewünschte Material-

zusammensetzung mit einem Verhältnis von 1:1 einen höheren technischen und präziseren experimentellen Aufbau (Gasflussmesser, Steuergeräte) erfordert, der recht kostenintensiv ist.

2.2.2 Erzeugung von Nanodrähten

Das katalytische Wachstum von Nanoröhren und Nanodrähten kann durch verschiedene Verfahren erzeugt werden, wie z.B. durch den VLS-Mechanismus (vapor-liquid-solid-Wachstum), durch den SLS-Mechanismus (solid-liquid-solid-Wachstum oder solution-liquid-solid-Wachstum) oder auch den VSS-Mechanismus (vapor-solid-solid-Wachstum).

Alle Verfahren verwenden katalytisch aktive Metallpartikel mit einem definierten Durchmesser, die vorab auf das Substrat aufgebracht oder der Lösung zugesetzt werden. Alternativ wird ein dünner Metallfilm auf ein Substrat aufgedampft bzw. aufgesputtert und bei erhöhten Temperaturen ($> T_{\text{Smp.}}$) zu sphärischen Partikeln umgesetzt.^[46] Die mit Hilfe derartiger Metallpartikel erzeugten Nanodrähte haben meist einen einheitlichen Durchmesser.^[46]

Das VLS-Wachstum wurde als erstes von *R. S. Wagner* und *W. C. Ellis* im Jahre 1964 detailliert erforscht. Für das Wachstum wurde flüssiges Gold als katalytisches Partikel auf einem Siliziumsubstrat verwendet. Durch Zersetzung eines Gemisches aus SiCl_4 und H_2 an den Au-Partikeln bei einer Temperatur von 950°C konnten kristalline Siliziumsäulen abgeschieden werden. Diese wiesen einen Durchmesser von ca. 100 nm und mehr auf.^[18,46]

Beim VSS-Mechanismus wird im Gegensatz zum VLS-Mechanismus festes Material als katalytisches Partikel verwendet, z.B. Cu und Ni. Damit ein Wachstum stattfinden kann, wird die Abscheidetemperatur unter der Temperatur des eutektischen Punkts des abzuscheidenden Materials und des katalytisch wirksamen Partikels gehalten.^[47,48]

Der SLS-Mechanismus ist eine weitere Variante zur Bildung von Nanodrähten, angelehnt an den VLS-Mechanismus, bei der das katalytisch wirksame Metallpartikel von einer gelösten, flüssigen Phase umgeben ist. Das Reaktionsprinzip des SLS-Mechanismus beruht darauf, dass bei einer gegebenen Reaktionstemperatur das katalytisch wirksame Partikel flüssig vorliegt bzw. eine geschmolzene Oberfläche aufweist. Die entsprechenden Elemente des später gebildeten Nanodrahts sind bei entsprechender Reaktionstemperatur in der flüssigen Phase des katalytisch wirksamen Partikels löslich. Durch eine Übersättigung der Lösung beginnt der kristalline Nanodraht aus dem katalytisch wirksamen Partikel heraus-zuwachsen.^[49,50] In Abbildung 2.14 ist der SLS-Mechanismus schematisch dargestellt.

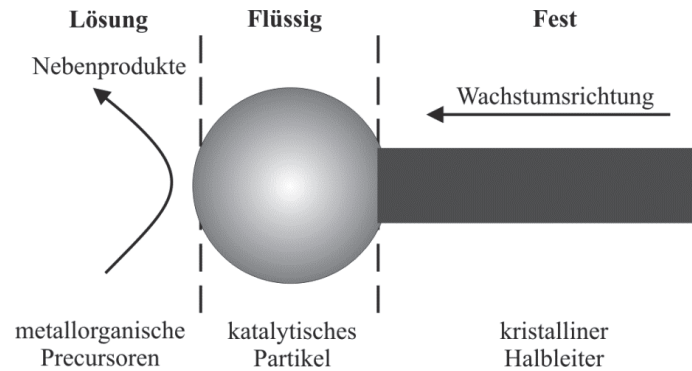


Abbildung 2.14: Vorgeschlagener schematischer SLS-Mechanismus^[49]

Die höchsten Wachstumstemperaturen bei den genannten Methoden werden beim VLS-Mechanismus benötigt. Dadurch bedingt ist die Löslichkeit im katalytisch wirksamen Partikel beim VLS-Mechanismus größer, was eine Vergrößerung des Tropfens zur Folge hat. Zugleich sind die kristallinen Defekte hierbei am geringsten. Bei den III-V-Nanodrähten z.B. ist das Wachstum durch den VLS-Mechanismus besser und führt zu längeren und geraderen Nanodrähten als beim SLS-Mechanismus. Mittels SLS-Mechanismus können Nanodrähte mit einem sehr kleinen Durchmesser erhalten werden, da die katalytisch wirksamen Tropfen sehr kleine Durchmesser besitzen. Der SLS-Mechanismus ist mit geringerem technischen Aufwand durchzuführen, beim VLS-Mechanismus benötigt man dagegen spezielle Reaktoraufbauten.^[49]

Der VLS-Mechanismus ist einer der häufigsten eingesetzten Prozesse zur Herstellung von eindimensionalen Nanostrukturen aus reinen und dotierten anorganischen Materialien. Zunächst werden auf einem Substrat nanometergroße Metalltropfen erzeugt, an denen anschließend die Precursoren zersetzt werden. Es handelt sich dabei um einen Phasengrenzprozess zwischen einer flüssigen Phase, dem Metall mit einem geringen Schmelzpunkt, und der darüber befindlichen Gasphase, in welcher der Precursor enthalten ist. Der einkristalline Nanodraht wächst aus der übersättigten Lösung (Legierung) an der Phasengrenzfläche zwischen der festen Phase und dem Substrat heraus. Der Metalltropfen verbleibt an der Spitze des wachsenden Einkristalls. Der Durchmesser des entstehenden Nanodrahtes wird von der Größe des Metalltropfens bestimmt. Der Wachstumsprozess wird zudem noch von anderen Faktoren bestimmt, die Einfluss auf Form und die Qualität nehmen, z.B. die Elektronegativität, die Oberflächenspannung oder die elektronische Ladungsverteilung.^[51] In Abbildung 2.15 ist das Nanodrahtwachstum durch den VLS-Mechanismus am Beispiel von GaSb gezeigt.^[52]

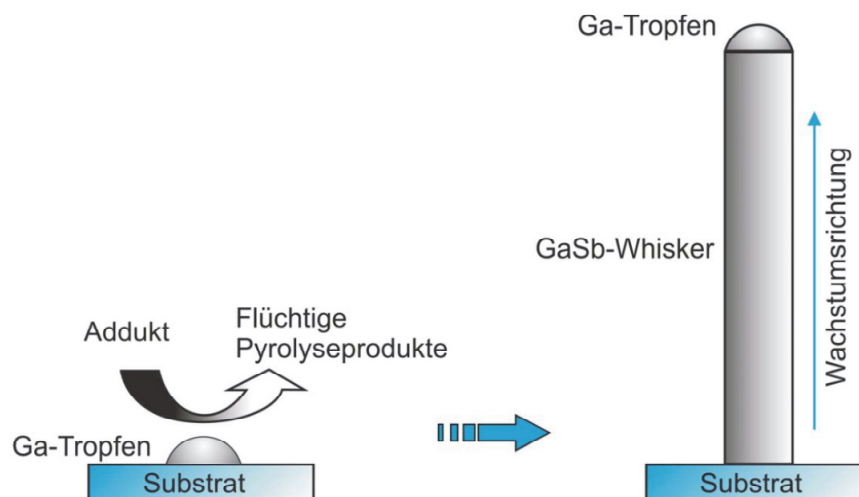


Abbildung 2.15: Darstellung des Nanodrahtwachstums durch den VLS-Prozess am Beispiel von GaSb ausgehend von einem Lewis-Säure-Base-Addukt der Form R_3GaSbR_3 ^[52]

2.2.3 Erzeugung von Gruppe 13-Antimoniden

Das Wachstum von antimonbasierten Halbleiterschichten mittels MOCVD wurde erstmalig im Jahr 1969 von *Manasevit* und *Simpson* am Beispiel des Halbleiters GaAsSb beschrieben.^[53] Die Abscheidung von III-V-Halbleiterschichten ist mittlerweile etabliert und wird in der Industrie als gängiges Verfahren zur Halbleiterproduktion eingesetzt.

Gerade bei den nanoskaligen III-V-Halbleitern handelt es sich um interessante Materialien mit umfangreichen Anwendungsmöglichkeiten in der Technik und Elektronik. Die kleine Bandlücke macht sie zu idealen Kandidaten für mittel- und langwellige Infrarotdetektoren und Lasern. Durch die hohe Elektronenmobilität von GaSb und InSb sind diese Halbleiter interessant für die Anwendung in Hochfrequenzapplikationen.^[54,55]

Im Bereich der III-V-Halbleiter hat sich in den letzten Jahren das Forschungsinteresse vermehrt von den zweidimensionalen Filmen hin zu den eindimensionalen Drähten verlagert, was zu einem signifikanten Anstieg der Anzahl an Veröffentlichungen geführt hat (Abbildung 2.16). Der heutige Forschungsschwerpunkt liegt dabei auf der synthetischen Kontrolle der eindimensionalen nanoskaligen Bausteine, der Untersuchung ihrer Eigenschaften sowie deren Integration in komplexe Systeme.

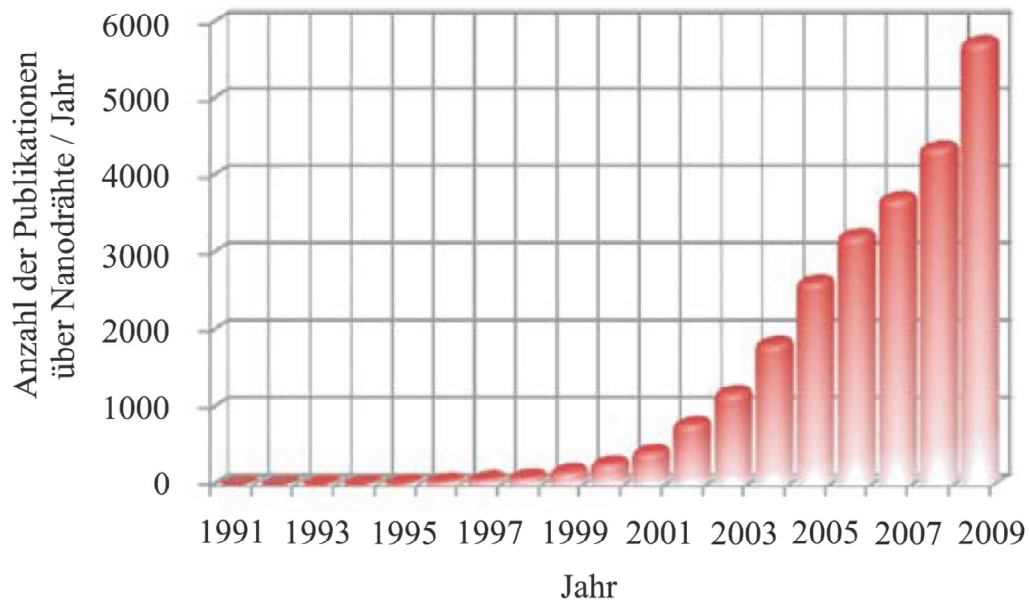


Abbildung 2.16: Anzahl der Publikationen zum Thema „Nanodrähte“ pro Jahr von 1991-2009^[56]

Die Herstellung galliumbasierter III-V-Nanodrahthalbleiter ist bis heute eher gering erforscht. Dies spiegelt sich in den Publikationen wieder, welche zu diesen Materialien bis dato veröffentlicht wurden. Eine Suche in der „SciFinder“-Datenbank^[57] nach Ga-V-Materialien ergibt 404 Datenbankeinträge (Abbildung 2.17), von denen fast alle auf GaN-Nanodrähte (244 Artikel) und GaAs-Nanodrähte (131 Artikel) entfallen. Lediglich eine geringe Anzahl von Publikationen beschäftigt sich mit Nanodrähten aus GaP (19 Artikel) und GaSb (10 Artikel).

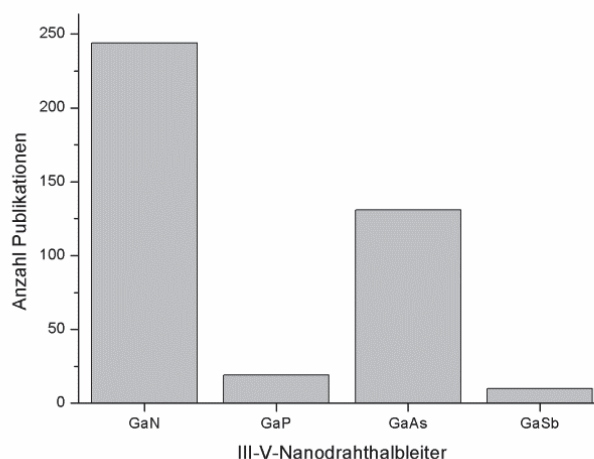


Abbildung 2.17: Übersicht der Publikationen zu den III-V-Nanodrahthalbleitern^[57]

Obwohl die Verbindungen GaAs und GaSb in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich sind, lässt sich eine deutliche Diskrepanz in ihrer Erforschung erkennen, was darauf schließen lässt,

dass GaSb-Nanodrähte problematischer zu wachsen sind. Bis heute gibt es nur wenige Beispiele für die erfolgreiche Synthese von GaSb-Nanodrähten. *Jeppsson et al.* berichteten über das Au-katalysierte Wachstum von GaSb-Nanodrähten mittels Cold-Wall-MOCVD-Prozess. Hierbei wurden zunächst GaAs-Nanodrähte auf GaAs(111)-Substraten mit Hilfe von vorher aufgebrachten Goldpartikeln erzeugt, um anschließend die GaSb-Nanodrähte epitaktisch aufzuwachsen. Als Precursoren wurden dabei TMGa, TMSb und AsH₃ bei 470 °C thermolysiert.^[58,59]

Der Arbeitsgruppe *Weng et al.* gelang das Au-katalysierte Wachstum von GaSb-Nanodrähten mittels Hot-Wall-MOCVD-Prozess. Die GaSb-Nanodrähte wurden in einem isothermalen Quarzrohrreaktor mit TMGa und TMSb bei einer Temperatur von 500 °C hergestellt.^[60]

Schulz et al. zeigten die Herstellung von GaSb-Nanodrähten (Whiskern) durch die Verwendung eines „Single-Source“-Precursors (^tBu₃GaSb(ⁱPr)₃) und dessen thermischer Zersetzung in geschlossenen Glasampullen bei 400 °C.^[61]

InSb-Nanodrähte konnten mit Au-Partikeln ebenfalls durch die MOCVD synthetisiert werden. Dabei wurden Au-Partikel durch Aerosoltechnik auf das Substrat aufgebracht und mit den Precursoren AsH₃, TMIIn und TMSb bei einer Temperatur von 460 °C umgesetzt.^[62]

Durch den CBE-Prozess wurden InSb-Nanodrähte von der Arbeitsgruppe *Vogel et al.* hergestellt. Hierbei werden durch Laser-Interferenzlithographie Ag-Punkte auf dem Substrat erzeugt und anschließend bei einer Substrattemperatur von 340 - 400 °C unter Verwendung von TMIIn und TESb die InSb-Nanodrähte aufgewachsen.^[63] Ein Austausch von Ag gegen Au führt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zum Wachstum von InSb-Nanodrähten.^[64]

Durch die Verwendung der MBE konnten GaAsSb-Nanodrähte von *Dheeraj et al.* aus den reinen Elementen synthetisiert werden. Dazu wurde ein MBE-System mit einer Ga-Filament-Zelle und einer Sb- und As-Cracker-Zelle verwendet. Eine Au-Schicht wurde auf die GaAs-Schicht gesputtert und anschließend auf 540 °C aufgeheizt, wodurch es zur Bildung von nanoskaligen Goldtropfen kommt. Durch Zugabe von Ga, As und Sb aus den Filament- und Cracker-Zellen (Sb₂, As₄) können schließlich die Nanodrähte erzeugt werden.^[65]

Auch durch den direkten Einbau von Sb-Atomen, generiert aus elementarem Sb oder SbCl₃, in Gruppe III-Metalltropfen können III-V-Nanodrähte hergestellt werden. Durch den Sb-

Gastransport und die Verwendung von elementarem Ga haben *Vaddiraju et al.* bei einer Temperatur oberhalb 800 °C diese Nanodrähte dargestellt.^[66]

Die Abscheidung von GaSb-Nanodrähten erweist sich generell im Gegensatz zu den Gallium-Arseniden, -Phosphiden und -Nitriden als sehr problematisch. Dafür gibt es eine Vielzahl von Gründen.

1. Eine Abscheidung von GaSb-Nanodrähten mit Hilfe des MBE-Prozesses unter Verwendung von elementarem Antimon ist schwierig, da der Dampfdruck von Antimon extrem niedrig und dadurch die Transportrate bzw. Wachstumsrate von GaSb sehr klein ist.
2. Gruppe 13-Antimonide haben zudem einen niedrigen Schmelzpunkt, was die Substrattemperatur bei der MOCVD stark limitiert. Der Schmelzpunkt von InSb liegt z.B. bei 525 °C (GaSb 712 °C). Für ein geordnetes Wachstum muss die Substrattemperatur deutlich niedriger sein, was zu Problemen bei der Auswahl geeigneter Precursoren führt. Der Precursor TMIIn wird z.B. ab einer Temperatur von 400 °C komplett zersetzt und ist für die Darstellung von InSb daher gut geeignet. TMSb und TESb sind dagegen bei diesen Temperaturen nur zu einem Bruchteil zersetzt. TMSb beispielsweise beginnt erst ab einer Temperatur von 450 °C sich nennenswert zu zersetzen.^[67] Daher kann es nur schlecht mit TMIIn zur Abscheidung von InSb kombiniert werden. Das TESb muss zuerst in einer Vorkammer bei einer Temperatur von 625 °C aufgrund der hohen Dissoziationsenergie gecrackt werden, um eine homogene Zersetzung erreichen zu können.^[64]

Derzeit gibt es nur wenige Sb-Precursoren, die für die Anwendung im MOCVD-Bereich geeignet sind. Zur Abscheidung kohlenstofffreier Filme wäre SbH_3 gut geeignet, jedoch ist dieser Precursor aufgrund der sehr geringen thermischen Stabilität nicht einsetzbar.^[68] SbH_3 zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Tagen.^[69] Trialkylstiban SbR_3 -Verbindungen sind dagegen sehr stabile metallorganische Precursoren, die sich nur bei hohen Substrattemperaturen vollständig zersetzen.^[70] Die hohe Substrattemperatur führt bei den Trialkylstibanen (Me_3Sb , Et_3Sb) zum Kohlenstoffeinbau, da die M-C-Bindung mit zunehmenden Alkylresten immer schwächer wird. Der Dampfdruck wird mit Vergrößerung der Anzahl der Kohlenstoffatome und deren Verzweigung dagegen immer geringer.^[71,72]

Als Ga-Precursoren werden standardmäßig TMGa und TEGa eingesetzt, jedoch neigen beide Precursoren bei niedrigen Pyrolysetemperaturen zu unerwünschtem Kohlenstoffeinbau.

Niedrige Temperaturen sind für das Nanodrahtwachstum jedoch gerade gewünscht, da die Wachstumsrate dann kinetisch kontrolliert ist, was die Bildung von III-V-Nanodrähten unterstützt.^[67,73] Bei der GaSb-Nanodrahtherstellung limitiert das TMSb das Wachstum bei niedrigen Temperaturen, da es eine höhere Zersetzungstemperatur benötigt als das TMGa.^[73] Ein Einsatz dieser Precursoren für das GaSb-Nanodrahtwachstum ist daher problematisch.

Aufgrund dieser Nachteile der bekannten Precursoren wird nach neuen III-V-Precursoren sowohl für Ga als auch Sb gesucht. Diese sollten sich idealerweise bei niedrigen Temperaturen komplett zersetzen lassen und der Kohlenstoffeinbau sollte so gering wie möglich sein. Auch eine zusätzliche Dotierung mit Fremdelementen muss vermieden werden. Als Ansatz könnte hier die Variation des organischen Restes von Bedeutung sein. Durch einen Austausch der Me- oder Et-Gruppen gegen längere oder verzweigte Alkylgruppen wird die Dissoziationsenergie der M-C-Bindung herabgesetzt.^[41] Auf diese Weise können Sb-Verbindungen generiert werden, welche eine niedrigere Zersetzungstemperatur besitzen. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Einsatz von Single-Source-Precursoren.

Abbildung 2.18 zeigt einige potentielle III-V-Single-Source-Precursoren.^[74]

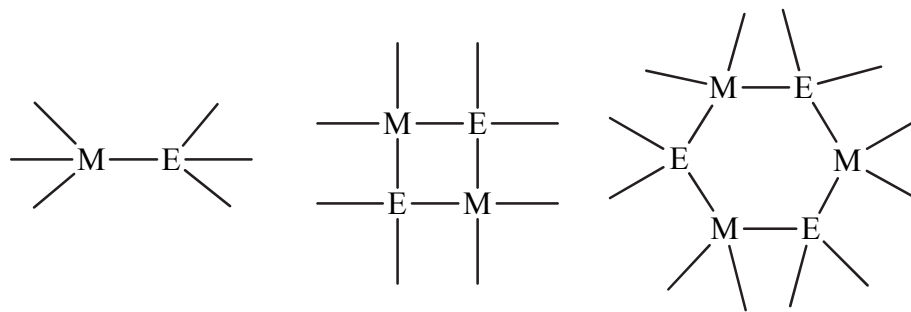


Abbildung 2.18: Potentielle III-V-Single-Source-Precursoren^[74]

Aufgrund des geringen Sb-Dampfdrucks muss für ein III-V-Wachstum das V-III-Elementverhältnis ungefähr bei Eins liegen, da es ansonsten zur Bildung einer zweiten Materialphase, elementares Sb, kommt. Single-Source-Precursoren bieten sich daher an, da in diesen Verbindungen die Elemente auf molekularer Ebene bereits schon im gewünschten Verhältnis zueinander vorliegen. Bei Einkomponenten-Precursoren könnte das Verhältnis über die Regelung des Massenflusses bzw. Trägergasflusses gesteuert werden. Allerdings müsste hierfür die Precursortemperatur immer konstant gehalten werden, um Konzentrationsunterschiede in der Gasphase zu vermeiden, was einen enormen technischen Aufwand erfordert.

Ein weiterer Einflussfaktor bei der Abscheidung der GaSb-Nanodrähte besteht im Reaktordruck bzw. im Arbeitsdruck während der Abscheidung. Unter Vakuumbedingungen kann aus dem Heizen des Substrates eine Desorption des bereits abgeschiedenen Materials von der Oberfläche resultieren. Beobachtet wurde dies beim GaSb-Filmwachstum.^[43] Eine Variation des MOCVD-Reaktordrucks führt bei der Darstellung von GaSb-Nanodrähten zu Veränderungen des Drahtdurchmessers, da der Wachstumsmechanismus beeinflusst wird. Eine Veränderung des Reaktordrucks hat zur Folge, dass sich die Zusammensetzung des katalytischen Partikels sowie der Kontaktwinkel zwischen dem Nanodraht und dem Partikel ändert.^[58,60] Eine wichtige Rolle spielt dabei die Sb-Konzentration im Startpartikel. Enthält das Partikel mehr Sb, dann beträgt der Kontaktwinkel ca. 90 ° oder größer. Ist die Konzentration geringer, stellt sich ein Kontaktwinkel von unter 90 ° ein. Die Veränderung des Kontaktwinkels kommt durch den Unterschied in der Oberflächenenergie des Katalysatorpartikels, hervorgerufen durch die Variation der Sb-Konzentration, zustande und beeinflusst somit das GaSb-Wachstum.^[73] Daher sollte der Reaktordruck für die Abscheidung konstant gehalten werden, was über einen konstanten Gasfluss bzw. Massenfluss gesteuert wird.

Das Substrat, das zur Applikation von Nanodrähten eingesetzt wird, hat keinen Einfluss auf das Nanodrahtwachstum. Nanodrähte können sowohl auf Materialien mit sehr geringem „lattice mismatch“ als auch auf solchen mit einem großen „lattice mismatch“ gewachsen werden. Dies konnte an dem System GaAs/InSb gezeigt werden, bei dem das Wachstum von InSb bei einem „lattice mismatch“ von 14.6 % beobachtet wurde.^[75]

Eine Kombination der verschiedenen Abscheidetechniken mit einem bestimmten Wachstumsmechanismus erlaubt viele mögliche Veränderungen im synthetischen Design. Die Vor- und Nachteile jeder Verdampfungs-technik beim Filmwachstum sind hinreichend bekannt, beim Nanodrahtwachstum müssen sie aber noch weiter erforscht werden.^[19]

2.3 Phasendiagramme von Au-Ga und Ga-Sb

Das Nanodrahtwachstum durch den VLS-Mechanismus erfordert die Anwesenheit eines katalytisch wirksamen Metalltropfens, welcher unter den Wachstumsbedingungen flüssig ist. Hierbei bietet sich neben Au vor allem Ga an. Um eine Aussage über die Systeme Au-Ga, Ga-Sb und Au-Ga-Sb treffen zu können, werden die jeweiligen Phasendiagramme betrachtet. Anhand der Phasendiagramme lässt sich ein Temperaturprofil ableiten, wo eine Mischbarkeit der Metalle gewährleistet ist bzw. wo eventuell Mischungslücken auftreten.

Das Phasendiagramm von Au-Ga weist drei eutektische Punkte auf. Die flüssige Phase oberhalb der Liquidus-Linie besteht aus verschiedenen Kompositionen, jeweils abhängig von der Konzentration an Ga. Betrachtet man das Phasendiagramm auf der Ga-reichen Seite bei $\chi_{\text{Ga}} \approx 0.6$, hat das Gemisch dort eine Zusammensetzung von 40 % Au und 60 % Ga. Erreicht die Temperatur nun einen Wert von ca. 750 K, beginnt ein Ausfällen des festen AuGa_2 aus der Au-Ga-Legierung. Es würde bis zu einer Temperatur von 723 K zur Phasenseparation kommen. Dort wäre einer der drei eutektischen Punkte erreicht und es würden sich zwei feste Phasen bilden, bestehend aus AuGa und AuGa_2 . Auf der Au-reichen Seite bei $\chi_{\text{Ga}} \approx 0.4$ hätte das Gemisch eine Zusammensetzung von 60 % Au und 40 % Ga. Bei einer Temperatur von ca. 700 K beginnt hier ein Ausfällen von AuGa aus der Au-Ga-Legierung. Erneut kommt es zu einer Phasenseparation. Bei einer Temperatur von 610 K wäre für die Zusammensetzung ein weiterer eutektischer Punkt erreicht und es kommt zur Bildung der festen Phasen AuGa und Au_7Ga_3 . Abbildung 2.19 zeigt das kalkulierte Phasendiagramm für Au-Ga.

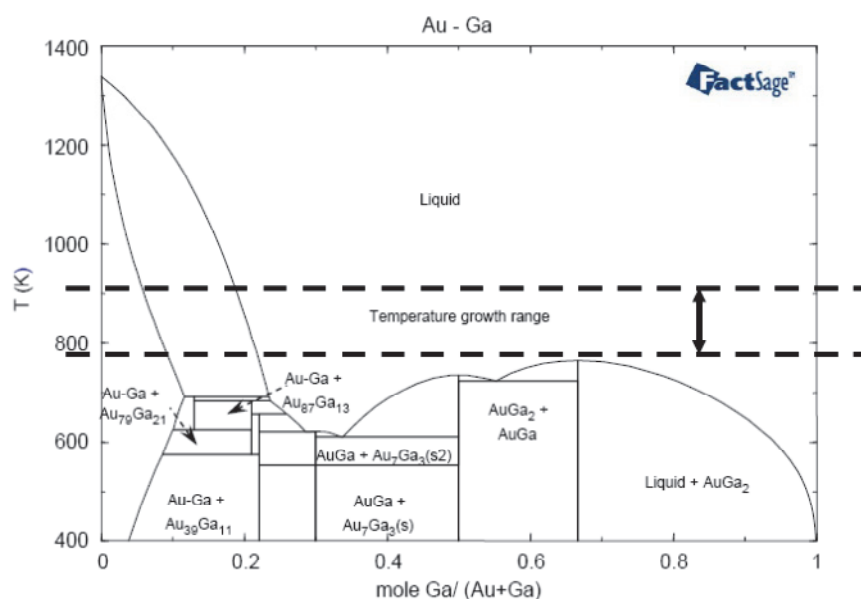


Abbildung 2.19: Kalkuliertes Au-Ga-Phasendiagramm^[76]

Um das System Ga-Sb für einen Wachstumsmechanismus nutzen zu können, ist eine Deutung des Phasendiagramms nötig. Betrachtet man das Phasendiagramm, so erkennt man zwei eutektische Punkte. Der erste eutektische Punkt liegt bei 573 K. Dort ist eine sehr geringe Löslichkeit an Sb (0.006 At%) in Gallium vorhanden. Dagegen beträgt die Löslichkeit am zweiten eutektischen Punkt von Ga in Sb 11.6 At% bei einer Temperatur von ca. 850 K. Oberhalb der Liquidus-Linie bei 573 K besteht die flüssige Phase hauptsächlich nur aus Ga. Die Zusammensetzung ist dort jeweils abhängig von der Konzentration an Sb in Ga.

Am ersten eutektischen Punkt liegt flüssiges Ga und festes GaSb vor. Anders ist es bei dem zweiten eutektischen Punkt. Dort ist Sb die vermittelnde Phase und als feste Phase liegt dort GaSb vor.^[77] Betrachtet man das Verhältnis bei einer Temperatur von 975 K auf der Ga-reichen Seite, so beginnt an der der Liquidus-Linie ein Ausfällen der festen GaSb-Phase bis zum Erreichen des eutektischen Punkts. Dort liegen dann zwei feste Phasen bestehend aus orthorombischen Ga und GaSb vor. Auf der Sb-reichen beginnt bei dieser Temperatur ebenfalls ein Ausfällen der festen GaSb-Phase bis zum Erreichen des zweiten eutektischen Punkts. Dort liegen dann als feste Phase GaSb und rhomboedrisches Sb vor. In Abbildung 2.20 ist das Phasendiagramm von Ga-Sb dargestellt.

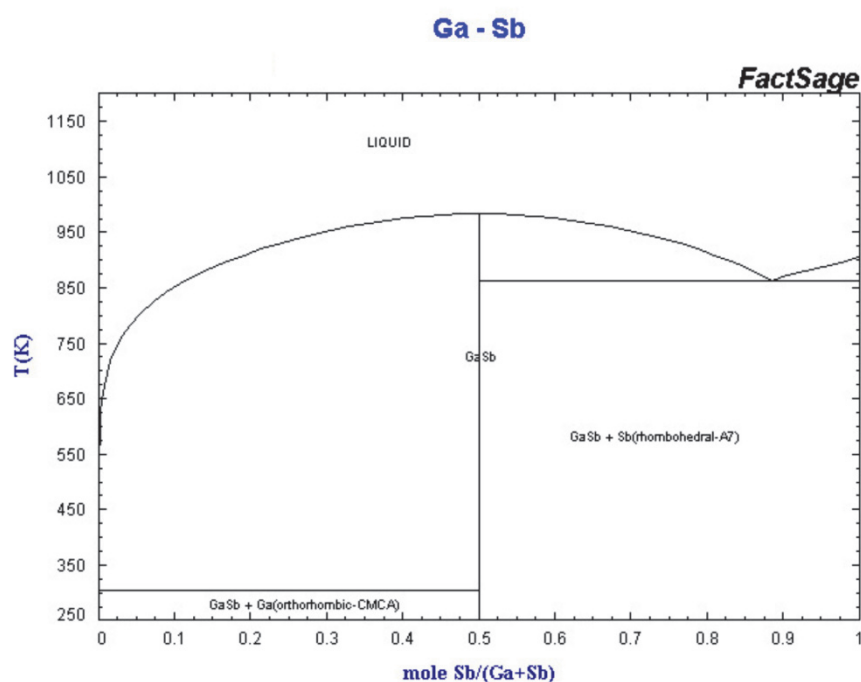


Abbildung 2.20: Ga-Sb-Phasendiagramm^[78]

Abbildung 2.21 zeigt das ternäre Au-Ga-Sb-Phasendiagramm bei einer konstanten Temperatur von 298 K. In jeder Ecke des Phasendiagramms ist jeweils das reine Element (Au, Ga, Sb) aufgetragen. Die Seiten des Dreiecks beschreiben die jeweiligen binären Systeme aus den Elementen mit den dazugehörigen eutektischen Punkten. Die Linien (Konoden) beschreiben die pseudobinären intermetallischen Verbindungen in dem System.

Für das Wachstum von GaSb sind die pseudobinären intermetallischen Verbindungen (AuGa, AuGa₂) von Bedeutung. Entlang dieser Linien bilden sich kristalline Phasen zwischen AuGa/GaSb und AuGa₂/GaSb aus, was durch Versuche unter Idealbedingungen in geschlossenen Systemen gezeigt werden konnte. Diese pseudobinären intermetallischen

Verbindungen (AuGa , AuGa_2) sind thermodynamisch gegenüber GaSb stabil und reagieren nicht miteinander. Dementsprechend werden sie bei Raumtemperatur nebeneinander ausgebildet. Ein Wachstum von GaSb durch Au als katalytisch wirksames Partikel ist somit möglich. Eine AuSb_2 -Phase wird nicht ausgebildet, da die Löslichkeit von Sb bei einer Temperatur von 873 K sehr gering ist (1.12 At%) und nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden kann.^[73,79] Dies ermöglicht ein GaSb -Nanodrahtwachstum durch die katalytisch wirksamen Partikel (AuGa , AuGa_2) entlang dieser Linien, was das System GaAs/GaSb beweist. Als Partikelzusammensetzung wurden AuGa und AuGa_2 detektiert. Das bedeutet, dass das GaSb -Nanodrahtwachstum entlang einer dieser pseudobinären intermetallischen Verbindungen verlaufen muss.^[58]

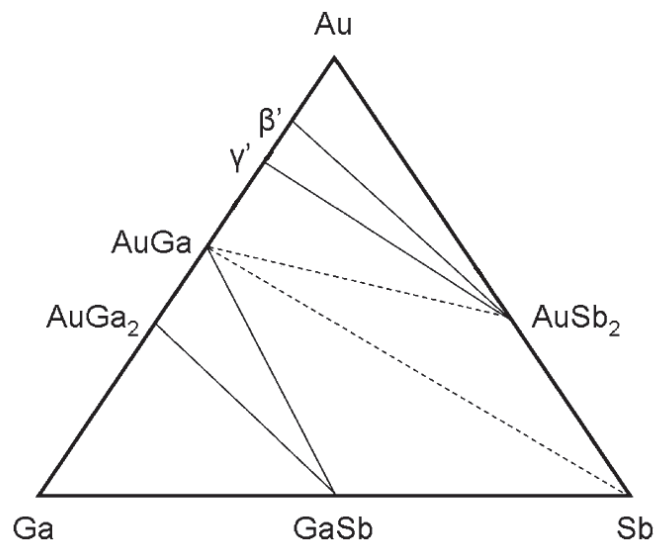


Abbildung 2.21: Ternäres Phasendiagramm des Au-Ga-Sb-Systems bei 298 K^[73].

3 Ziel der Arbeit

In dieser Promotionsarbeit soll die Herstellung von GaSb-Nanodrähten aus den entsprechenden Organometallverbindungen untersucht werden. Da das GaSb-Nanodrahtwachstum mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist (siehe Kapitel 2.2.3), wurde in dieser Arbeit nach einem Verfahren gesucht, um heteroepitaktische GaSb-Nanodrähte auf einem geeigneten Substrat wachsen zu lassen. Hierfür wurde die Standard-MOCVD-Technik in Betracht gezogen, welche sonst häufig zur Abscheidung von reinen GaSb-Filmen aus der Gasphase verwendet wird. Mit Hilfe des VLS-Mechanismus sollten diese GaSb-Nanodrähte gewachsen werden.

Für die Versuche wurde ein neuer Cold-Wall-MOCVD-Reaktor geplant und konstruiert, in dem verschiedene Versuchsanordnungen durchführbar sind. Durch Variation verschiedenster Abscheideparameter sowie mit Hilfe von verschiedenen katalytisch-wirksamer Metallpartikeln sollten GaSb-Nanodrähte auf verschiedenen Substraten abgeschieden werden. Als katalytisches Partikel wurden Ga- und Au-Nanotropfen verwendet.

Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, dass sich Nanodrähte generell bei eher niedriger Substrattemperatur erzeugen lassen. Kommerzielle Precursoren sind jedoch gerade für niedrige Temperaturen nicht gut geeignet. Daher sollten in dieser Arbeit neue Precursoren für die Herstellung von GaSb-Nanodrähten etabliert werden. Diese Precursoren sollten sich bei niedrigen Temperaturen komplett zersetzen, ohne dabei einen Fremdatomeinbau (Kohlenstoff) zu unterstützen. Als Precursoren wurden neben verschiedenen Metallalkylverbindungen (E_3M -Verbindungen, $E = {}^t\text{Bu}, {}^{\text{sec}}\text{Bu}, {}^i\text{Pr}, \text{Et}$ und $M = \text{Ga}, \text{Sb}$) thermisch labile Tetraalkyldistibane (Et_4Sb_2) untersucht. Ebenso wurden das Lewis-Säure-Base-Addukt ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ und der Heterozyklus $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ als Single-Source-Precursoren eingesetzt.

4 Theoretischer Teil

4.1 Stibane/Distibane/Gallane

4.1.1 Historie

Die erste Verbindung, welche mit einer zentralen Element-Element-Bindung aus der Gruppe V synthetisiert wurde, stammt aus dem Jahre 1757 von *Louis-Claude Cadet de Gassicourt*. Diese Verbindung wurde als „Fuming Liquide“ bezeichnet. Im Jahre 1840 gelang es *Bunsen* den Nachweis zu erbringen, dass es sich bei dem „Fuming Liquid“ um ein Gemisch aus Tetramethyldiarsan (Me_4As_2 , Kakodyl) und Oxybisdimethylarsan ($[\text{Me}_2\text{As}]_2\text{O}$, Kakodyloxid) handelte.^[44,80,81] *Bunsen* ging davon aus, dass es sich bei der Verbindung Me_4As_2 um ein Radikal handeln musste.^[44]

Zur Synthese von Verbindungen der Gruppe V mit einer E-E-Bindung wie z.B. Diphosphane (R_4P_2) und Diarsane (R_4As_2) stehen heute eine ganze Reihe an etablierten Verfahren zur Verfügung. Bei Distibanen und Dibismutanen ist die Synthese dagegen deutlich schwieriger, weil diese themisch weniger stabil sind und leichter zerfallen. Dies ist auf die vergleichsweise geringere thermodynamische Stabilität der E-E-Bindung sowie auf deren leichte Disproportionierung in das Element E (Metall) und die Metallalkylverbindung ER_3 zurückzuführen.^[74,82]

Durch Reduktion von Diphenyliodostiban mit Natriumphosphit gelang *Blicke et al.* im Jahre 1931 erstmalig die Synthese von Tetraphenyldistiban.^[83] *Paneth* berichtete in den 30er Jahren von Methylradikalen, welche in Kontakt mit einem elementaren Antimonspiegel beim leichten Erhitzen zu Tetramethyldistiban (Me_4Sb_2) reagieren. An einem kalten Antimonspiegel entsteht bei der Reaktion anstelle von Tetramethyldistiban das Trimethylstiban (Me_3Sb). Eine analoge Reaktion zur Herstellung des Dibismutans wurde ebenso untersucht, führte aber zu keinem Erfolg.^[84] Durch die heutzutage etablierten Schutzgas- und Vakuumtechniken stehen unterschiedliche Synthesewege zur Synthese von Distibanen zur Verfügung.^[85]

4.1.2 Synthesen

Alkylstibane werden über eine Grignard-Reaktion hergestellt und die Distibane durch eine Kupplungsreaktion des korrespondierenden Stibids synthetisiert. Abbildung 4.1 zeigt die allgemeine Syntheseroute von der Alkylmagnesiumverbindung bis zum Distiban.

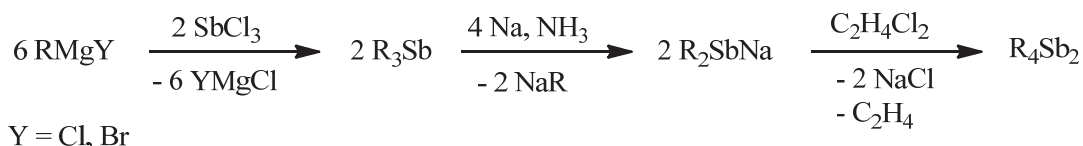


Abbildung 4.1: Syntheseroute zur Stiban- und Distibanherstellung^[86]

Die durch eine Grignard-Reaktion hergestellte Alkylmagnesiumverbindung wird mit Antimontrichlorid zum Trialkylstiban umgesetzt. Dieses wird anschließend mit Natrium in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht, wo es zum Natriumstibid gespalten wird. Durch anschließende Kupplung des entstandenen Natriumstibids mit 1,2-Dichlorethan erhält man das Produkt, das Distiban (Sb_2R_4).

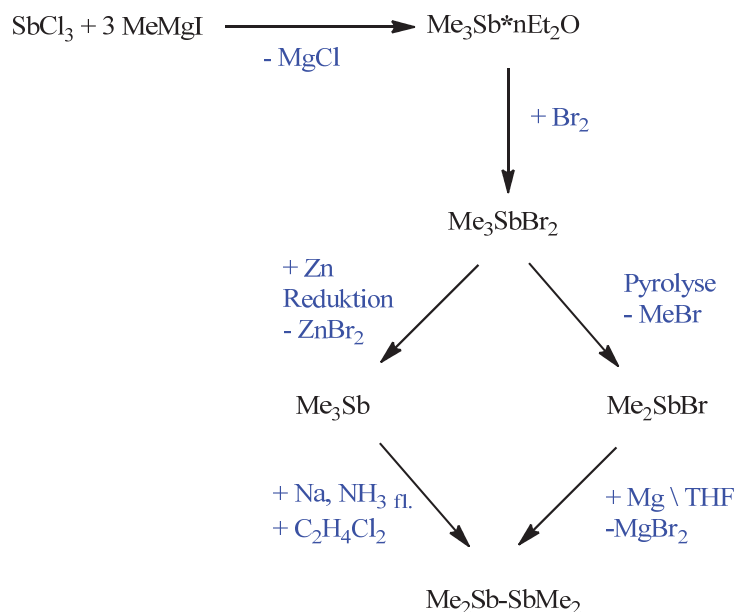
Anhand von Tetramethyldistiban (Me_4Sb_2) soll ein alternativer Syntheseweg aufgezeigt werden. Antimontrichlorid (SbCl_3) wird in Ether mit Methylmagnesiumiodid zum Trimethylstiban-Etherat umgesetzt und anschließend mit Brom zum Dibromstiboran (Me_3SbBr_2) oxidiert.^[86] Danach bieten sich zwei verschiedene mögliche Synthesewege zur Bildung von Me_4Sb_2 an (Abbildung 4.2).

Syntheseweg 1:

Me_3SbBr_2 wird mittels Zink zum Me_3Sb reduziert, welches dann mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Natriumstibid reagiert.^[86] Eine anschließende reduktive Kupplung mit 1,2-Dichlorethan liefert Tetramethyldistiban (Me_4Sb_2).

Syntheseweg 2:

Die Pyrolyse von Me_3SbBr_2 verläuft unter Bildung von Me_2SbBr und Methylbromid. Me_2SbBr wird anschließend mit Magnesiumspänen in THF durch eine Wurtz-Kupplung zum Distiban reduziert.^[87]

Abbildung 4.2: Alternative Synthesewege zur Herstellung von Tetramethyldistiban^[87]

Die Distibane R_4Sb_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) sind pyrophore und oxidationsempfindliche Flüssigkeiten, die ab einer Temperatur von 100 °C in elementares Antimon und das korrespondierende tertiäre Stiban zerfallen.^[85,87] Hierbei handelt es sich um eine Disproportionierungsreaktion, bei der die Metallatome von der Oxidationsstufe +2 in die Oxidationsstufen ± 0 und +3 übergehen (Abbildung 4.3).

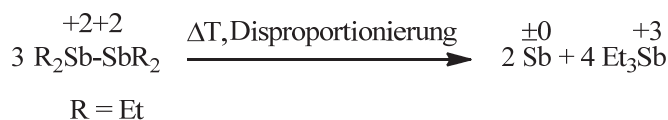
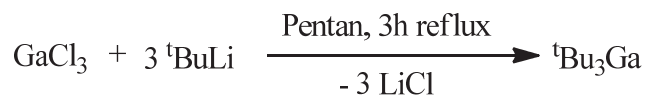


Abbildung 4.3: Disproportionierungsreaktion des Distibans

Gallane werden durch die Umsetzung von Galliumtrichlorid (GaCl_3) mit einer Organolithiumverbindung synthetisiert. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Salzeliminierung, wobei die hohen Bindungs- und Gitterenergien zur Bildung von Alkalimetallhalogeniden ausgenutzt werden. Durch anschließende Destillation werden die Gallane von dem Feststoff abgetrennt. Bei der Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ entsteht neben dem Hauptprodukt zusätzlich das Isomer ${}^t\text{Bu}_2{}^i\text{BuGa}$ als Nebenprodukt in geringer Menge. In Abbildung 4.4 ist der Syntheseweg in Anlehnung an die originale Syntheseroute von Kovar *et al.* aus dem Jahr 1975 abgebildet.^[88]

Abbildung 4.4: Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ ^[88]

4.2 Darstellung von Gruppe 13/15-Heterozyklen

Typische Single-Source-Precursoren sind die aus den Lewis-Säuren und Lewis-Basen zugänglichen Lewis-Säure-Base-Addukte sowie Heterozyklen des Typs $[R_2MER'_2]_x$. Zur Synthese von Gruppe III-V-Heterozyklen werden verschiedene Reaktionen eingesetzt, wobei als Standardreaktionen die Alkan- und die Wasserstoffeliminierung, bei der die Trialkyle MR_3 bzw. die Hydride R_xMH_{3-x} ($M = Al, Ga, In$) mit $R'EH_2$ oder R'_2EH -Verbindungen ($E = N, P$) zur Reaktion gebracht werden, herangezogen werden. Unter Abspaltung von H_2 bzw. RH kommt es dann zur Bildung des Heterozyklus' bzw. der Clusterverbindung. Alkaneliminierungsreaktionen können leider nicht zur Herstellung von Heterozyklen entsprechender antimon- und bismuthaltiger Verbindungen genutzt werden.^[89,90] Aufgrund des elektropositiven Charakters des Antimons und des Bismuts (Sb: 1,8; Bi: 1,7) ist die E-H-Funktion eher hydridisch, während sie für die entsprechenden Amine und Phosphane protisch ist. Die Abbildung 4.5 stellt die Alkaneliminierung und die Wasserstoffeliminierung dar.

Alkaneliminierung/ Wasserstoffeliminierung:

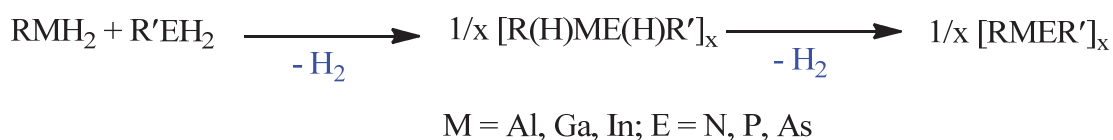
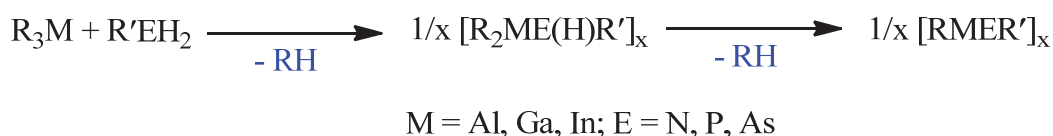


Abbildung 4.5: Alkaneliminierungs- und Wasserstoffeliminierungsreaktion^[89,90]

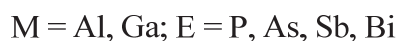
Als Salzeliminierung wird die Umsetzung eines Gruppe III-Halogenids mit einem Li- oder Na-Salz eines Gruppe V-Organyls bezeichnet (Abbildung 4.6). Diese Reaktion wird eingesetzt zur Darstellung von M-N-, M-P-, und M-As-Heterozyklen. Entsprechende Versuche zur Synthese von Antimon- und Bismutverbindungen führten dagegen zur Bildung von elementarem Sb und Bi. Lediglich $[Me_2MSb^tBu_2]_3$ ($M = Ga, In$) konnte bislang in sehr geringen Ausbeuten mit Hilfe dieser Methoden synthetisiert werden.^[91] Daher wurden alternative Synthesemethoden in den vergangenen Jahren entwickelt.

Salzeliminierung:Abbildung 4.6: Salzeliminierungsreaktion^[89,92]

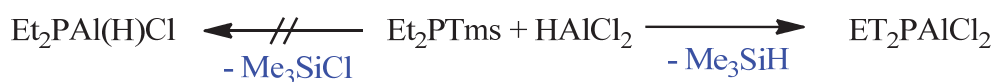
Erstmalig wurde im Jahr 1986 von *Wells et al.*^[93] die Dehalosilylierungsreaktion^[94] zur Synthese von Arsen-Gallium-Verbindungen vorgestellt. Durch die Abspaltung von Chlortrimethylsilan und dessen leichter Abtrennung im Vakuum hat diese Reaktion einen großen Vorteil gegenüber der Salzeliminierung (Abbildung 4.7).^[74] Die Darstellung von zahlreichen Ga-, Sb- und In-Sb-Heterozyklen wird durch die Dehalosilylierungsreaktion möglich.^[74]

Dehalosilylierung:Abbildung 4.7: Dehalosilylierungsreaktion^[94]

Die Dehydrosilylierungsreaktion^[95] (Abbildung 4.8) wurde 1961 von *Nöth et al.*^[96] zur Synthese von B-P-Verbindungen eingesetzt, wobei die Triebkraft der Reaktion in der Abspaltung von gasförmigem Trimethylsilan (Me_3SiH) besteht. Mit dieser Reaktion wurden später von *Schulz et al.* M-Sb- und M-Bi-Heterozyklen ($\text{M} = \text{Al, Ga}$) synthetisiert.^[95]

Dehydrosilylierung:Abbildung 4.8: Dehydrosilylierungsreaktion^[95]

Die Dehydrosilylierungsreaktion verläuft nahezu quantitativ zum Produkt.^[74] *Fritz et al.* zeigten, dass die Dehydrosilylierungsreaktion im Vergleich zu der Dehalosilylierungsreaktion schneller verläuft (Abbildung 4.9).^[97]

Abbildung 4.9: Dehydrosilylierungsreaktion versus Dehalosilylierungsreaktion^[97]

Für die Herstellung von M-Sb-Heterozyklen (M = Ga, In) wurde von *Schulz et. al.* zudem die Distibanspaltungsreaktion etabliert (Abbildung 4.10).^[74,98] Bei dieser Reaktion reagieren Distibane R_4Sb_2 mit Trialkylalanen, -gallanen und -indanen unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen unter Spaltung der Sb-Sb-Bindung zu vier- und sechsgliedrigen Heterozyklen, wobei die Reaktion bereits bei Raumtemperatur stattfindet.

Distibanspaltungsreaktion:

Abbildung 4.10: Reaktionsmechanismus der Distibanspaltungsreaktion^[98]

Der Reaktionsmechanismus der Distibanspaltungsreaktion konnte durch NMR-Studien bestätigt werden.^[74] Durch einen elektrophilen Angriff von MR_3 auf das Antimonatom findet die Adduktbildung statt. Die M-C-Bindung und die Sb-Sb-Bindung werden gespalten, was anschließend zur M-Sb- σ -Bindungsknüpfung und zur Bildung der monomeren Verbindungen $\text{R}'_2\text{M-SbR}_2$ führt. Durch die Ausbildung von „Kopf-Schwanz“-Addukten reagiert das System weiter zu vier- oder sechsgliedrigen Heterozyklen.^[43,99] Durch die Distibanspaltungsreaktion war erstmalig die Herstellung vollständig alkylsubstituierter Gruppe 13-Antimonide möglich.^[98,100,101]

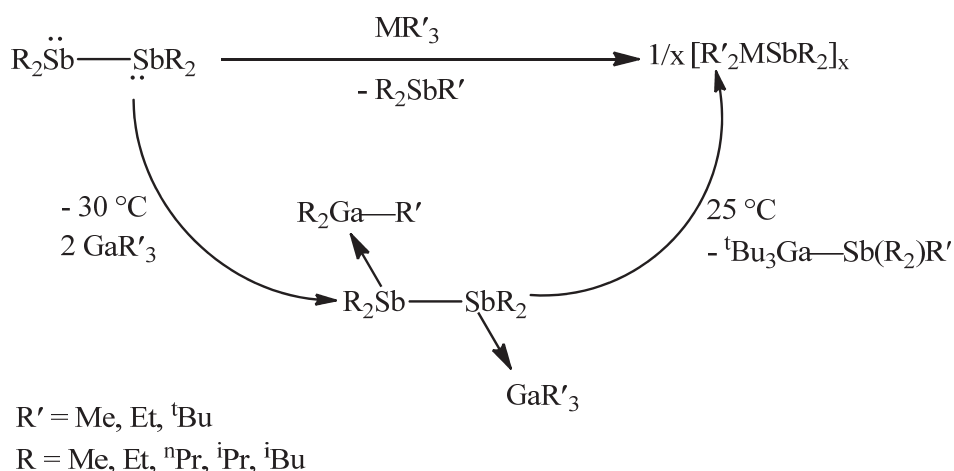


Abbildung 4.11: Vollständiger Mechanismus der Distibanspaltungsreaktion

Die Faktoren zur Ausbildung von vier- und sechsgliedrigen Ringen des Typs $[\text{Me}_2\text{ME}(\text{SiMe}_3)_2]_x$ mit ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) wurden von *Schulz et al.* untersucht.^[74,102] Die Ringgröße wird einerseits durch die Ringspannung, die in viergliedrigen (Bindungswinkel 90°) größer als in sechsgliedrigen Ringen (Bindungswinkel 120°) ist, andererseits durch die Entropie, die die Bildung der viergliedrigen Ringe bevorzugt, beeinflusst. Durch Variation der Substituenten M und E ändern sich die sterischen Wechselwirkungen, wodurch der Aggregationsgrad gesteuert wird. Kleine Zentralatome mit großen Liganden begünstigen die viergliedrigen Ringe und bei großen Zentralatomen und kleinen Liganden werden bevorzugt sechsgliedrige Ringe gebildet. Bei unterschiedlichem sterischen Anspruch der Substituenten ist das Zentralatom mit dem weniger anspruchsvollen Substituenten bestimmend für die Ringgröße.^[102]

4.3 Eigenschaften der Precursoren

Gruppe V-Organyle R_3E sind in der Übergangsmetallkomplexchemie als σ -Donor-/ π -Akzeptor-Liganden von großer Bedeutung. Eine Abnahme der σ -Donor-/ π -Akzeptoreigenschaften findet in der Reihe $\text{R}_3\text{P} > \text{R}_3\text{As} > \text{R}_3\text{Sb} > \text{R}_3\text{Bi}$ statt. Die Bildungstendenz von Metallkomplexen sinkt dabei in der Reihe $\text{R}_3\text{P} > \text{R}_3\text{As} > \text{R}_3\text{Sb} > \text{R}_3\text{Bi}$.^[44]

Für ihre Anwendung als MOCVD-Precursor sind dagegen die vergleichsweise geringen M-C- bzw. M-H-Bindungsenergien von zentraler Bedeutung, die innerhalb der Gruppe von $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$ abnehmen.

Für den MOCVD-Prozess werden verschiedene Organometallverbindungen der Gruppe III und Gruppe V zum Wachstum von III-V-Halbleitermaterialien verwendet, vorzugsweise die Trimethyl- und Triethyl-Verbindungen. Generell sollte ein MOCVD-Precursor verschiedene Anforderungen erfüllen. Hierzu zählt insbesondere eine ausreichende Flüchtigkeit (hoher Dampfdruck), die zu entsprechend hohen Wachstumsraten führt. Zudem sollten die Precursoren keine oder nur eine geringe Toxizität aufweisen. Arsin (AsH_3) und Phosphin (PH_3) sind diesbezüglich bedenklich, da sie einerseits eine hohe Toxizität und gleichzeitig einen hohen Dampfdruck aufweisen. Flüssige organometallische Precursoren weisen demgegenüber einen geringeren Dampfdruck auf. Dies führt bei geringem Dampfdruck zu einer geringeren Konzentration in der Gasphase, wodurch das Wachstum der Materialfilme langsamer verläuft. Viele organometallische Gruppe V-Verbindungen sind weniger toxisch als deren Hydridverbindungen. Wichtig ist auch, dass die Precursoren bei ausreichend

niedrigen Temperaturen gut thermisch zersetzbar sind. Tabelle 4.1 führt einige ausgewählte Dampfdrücke der Gruppe III-V-Organometallverbindungen auf.^[103]

Precursor	Dampfdruck (Torr) / Temperatur (°C)
TMGa	178 / 20
TEGa	3,4 / 20
TMSb	82 / 20
TESb	4 / 25
TBDMSb ^[104]	7,3 / 23
TIPSb ^[105]	0,7 / 30

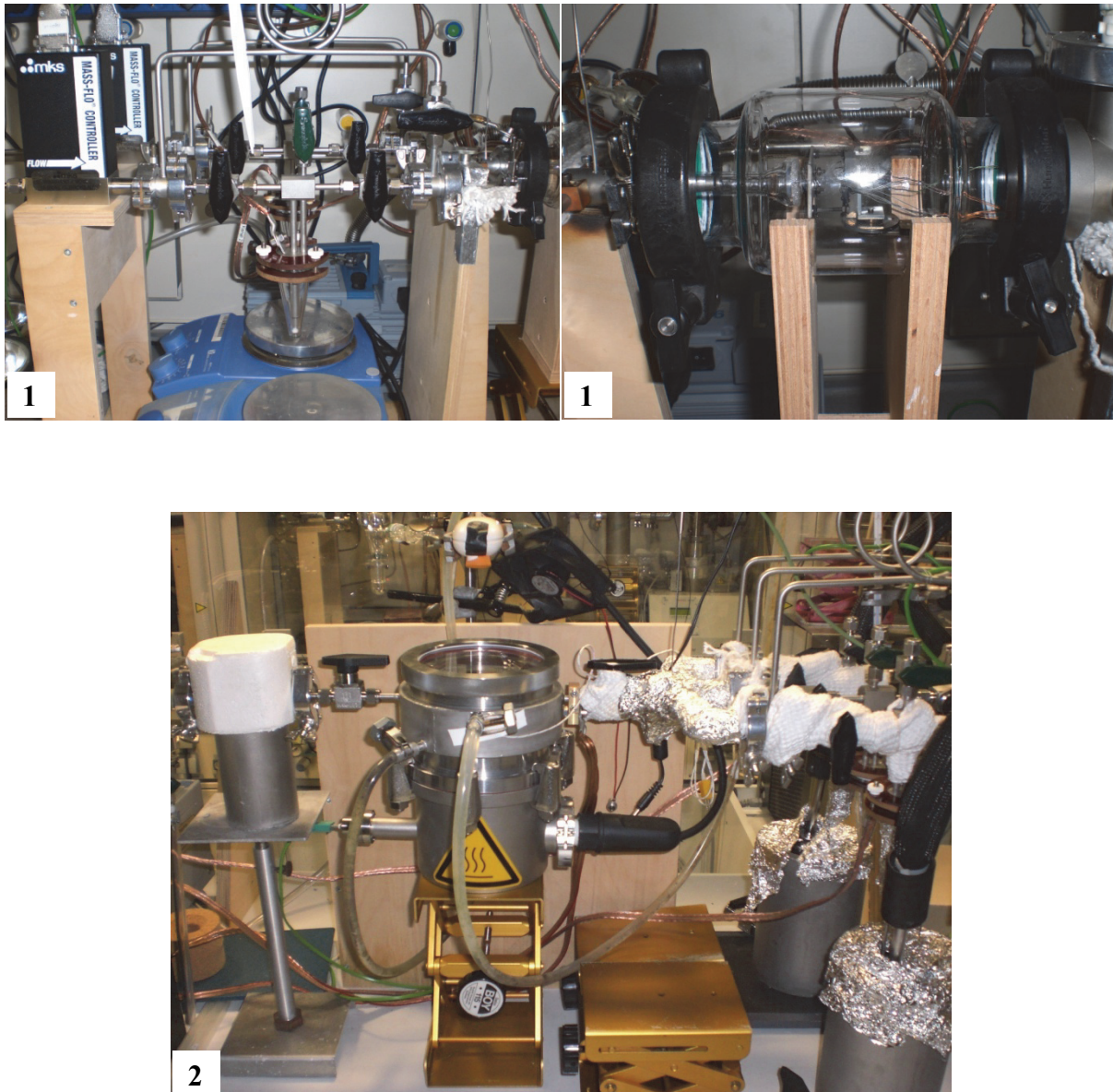
Tabelle 4.1: Dampfdruck verschiedener Gruppe III-V-Precursoren^[103]

Die Temperatur, bei der sich ein Precursor zersetzt, hängt von der M-R-Bindungsstärke und vom jeweiligen Zersetzungsmechanismus ab. Die M-R-Bindungsstärke nimmt dabei mit zunehmender Anzahl von Kohlenstoffatomen, die direkt an das Metall-Kohlenstoffatom geknüpft sind, ab. Zudem wirken sich Kettenlänge und Verzweigungsgrad der Alkylgruppe auf die Zersetzungstemperatur aus. So nimmt die Temperatur für die homolytische Bindungsspaltung der M-R-Bindung in der Reihenfolge von M-Me < M-Et < M-ⁱPr < M-^tBu ab, wie am Beispiel der Triorganostibane gezeigt wird: Me₃Sb (233.9 kJ/mol) > (vinyl)₃Sb (205 kJ/mol) > ⁱPr₃Sb (126.8 kJ/mol) > (allyl)₃Sb (90.4 kJ/mol).^[14,82]

Neben der homolytischen Bindungsspaltung, die unter Freisetzung der entsprechenden Radikale verläuft, kann die M-C-Bindung auch heterolytisch gespalten werden, wobei die β -Hydrideliminierungsreaktion von großer Bedeutung ist. Demzufolge werden mit Triethylverbindungen im Vergleich zu den Trimethylverbindungen häufig bessere (kohlenstofffreie) Materialfilme erhalten. Die Trimethylverbindungen zerfallen unter Bildung von CH₃-Radikalen (hohe Reaktivität), die den Einbau von Kohlenstoffatomen in das abgeschiedene Material begünstigen. Die Triethylverbindungen dagegen zerfallen bevorzugt unter β -H-Eliminierung und Bildung von C₂H₄, welches aus dem Reaktor entfernt werden kann und den Kohlenstoffeinbau verringert. Analoge Tendenzen werden für die iso-Propyl- und tert-Butylsubstituierten Verbindungen beobachtet.

4.4 MOCVD-Anlagen

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden zwei neue MOCVD-Anlagen für den Einsatz von metallorganischen Precursoren entwickelt. Zudem wurden MOCVD-Versuche mit einer CVD-Anlage durchgeführt, welche für feste Precursoren geeignet ist. Diese Anlage war bereits im Arbeitskreis vorhanden. Mit diesem Reaktor wurden GaSb-Filme auf einer Substratoberfläche durch die Verwendung des Stibinogallans $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ unter Hochvakuumbedingungen und niedrigen Substrattemperaturen abgeschieden.^[106] Abbildung 4.12 zeigt die beiden neuen CVD-Anlagen für flüssige Precursoren (1,2) und die CVD-Anlage für die festen Precursoren (3).



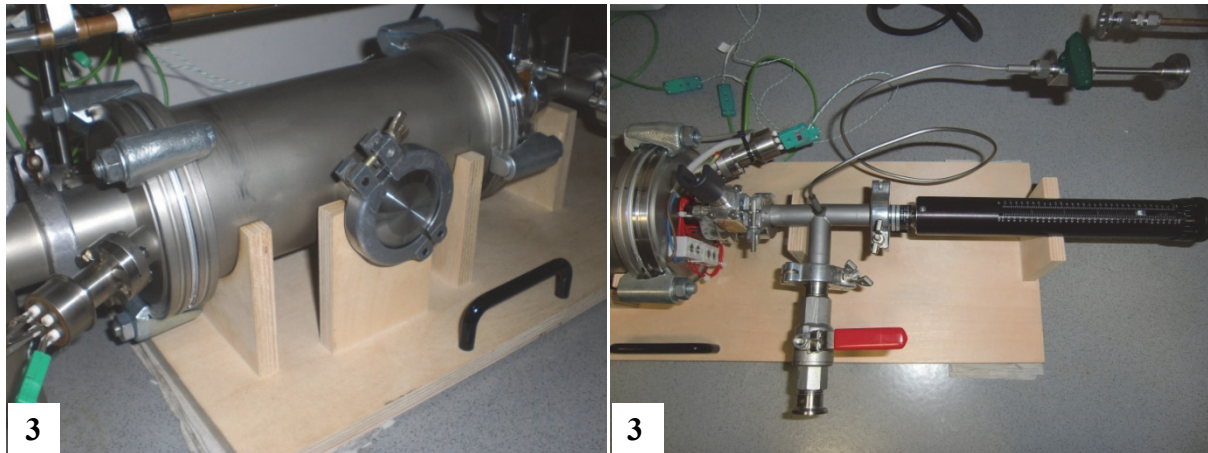


Abbildung 4.12: Cold-Wall-MOCVD-Reaktoren für flüssige Precursoren (1+2 oben und Mitte) und feste Precursoren (3 unten)

Die neu entwickelte CVD-Anlage (2) besteht aus dem zentralen Reaktor, dem Precursorbubbler sowie einer regelbaren (MKS-Gasflussmesser) Trägergaszuführung. Der Bubbler wird mit dem Precursor unter Argonatmosphäre befüllt. In der Mitte der Glasbubbler befindet sich eine kleine Glasfritte mit einem P1 Porendurchmesser. Das Transportgas (Argon) strömt durch die Glasfritten in den Precursor. Die Glasfritte dient dabei zur Oberflächenvergrößerung des Gases und regelt damit den Massenfluss, der zusätzlich über die Temperatur (Dampfdruck) gesteuert wird. Der Precursorbubbler wird temperiert, um den Massenfluss zu steuern. Der Precursor wird über eine Zuleitung (Metallschleife) in die Reaktorkammer geleitet. Die Metallschleifen sind geheizt, damit der Precursor in der Gasphase verbleibt und nicht in den Zuleitungen auskondensiert, was einen kontinuierlichen Massenfluss garantiert. Eine Precursorzerlegung in den Probenschleifen durch Wandkontakte der Moleküle kann bei der verwendeten Temperatur ausgeschlossen werden.

Der Precursor gelangt über eine T-förmige Metallschleife zum Reaktoreingang. Der aus Metall bestehende Reaktor wird im oberen Abschnitt von außen mit Wasser gekühlt, um einen Teil der Substratwärme abzuführen. Im Reaktordeckel befindet sich eine Quarzglasscheibe, die eine visuelle Kontrolle des Substrats während der Abscheidung gewährleistet. Im Reaktorinneren befindet sich in der Mitte ein pyrolytischer Bornitrid-Heizer. In dem Heizer ist pyrolytisches Graphit (PG) eingepresst, welches mit $45 \text{ W/s}\cdot\text{cm}$ mit dem entsprechenden Steuergerät auf die gewünschte Temperatur geheizt wird. Die Temperaturkontrolle während der Abscheidung erfolgt mit einem Typ-K Thermoelement, welches sich an der Seite des BN-Heizers befindet. Auf diesen BN-Heizer wird das Substrat gelegt und mit zwei Molybdänblechen fixiert.

Am Reaktorausgang befindet sich eine Kühlfalle zur Aufnahme des nicht zersetzten Precursors bzw. der entstandenen Nebenprodukte. Ein Vakuumsystem (max. 10^{-3} mbar) mit einer Drehschieberpumpe komplettiert das System. Der Reaktor erlaubt Materialabscheidungen bei konstanten Temperaturen bis zu 600 °C über einen langen Zeitraum.

Die CVD-Anlage (1) entspricht im Aufbau der CVD-Anlage (2). Lediglich der Reaktor unterscheidet sich, da bei diesem das Substrat senkrecht zum Gasfluss steht (90 ° Orientierung) und der Reaktor komplett aus Quarzglas besteht. Es handelt sich bei diesem System um eine Art „Shower-Head“-Anordnung. Der Precursor trifft dabei mittig auf das geheizte Substrat, welches auf dem BN-Heizer fixiert ist. Entstandene Spaltprodukte werden um das Substrat hin abgeleitet. Die Abbildungen 4.13 und 4.14 stellen die MOCVD-Reaktoren schematisch dar.

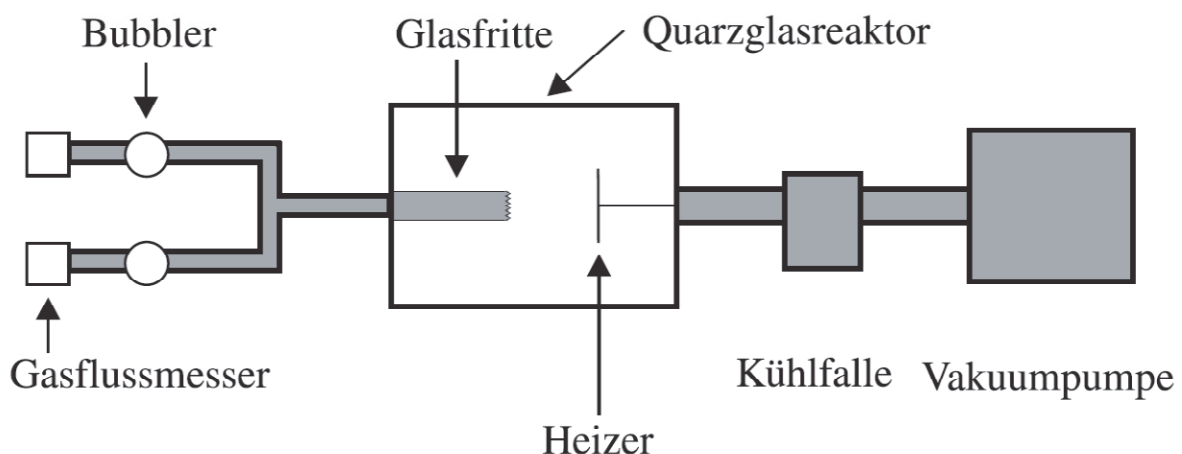


Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau MOCVD-Anlage (1)

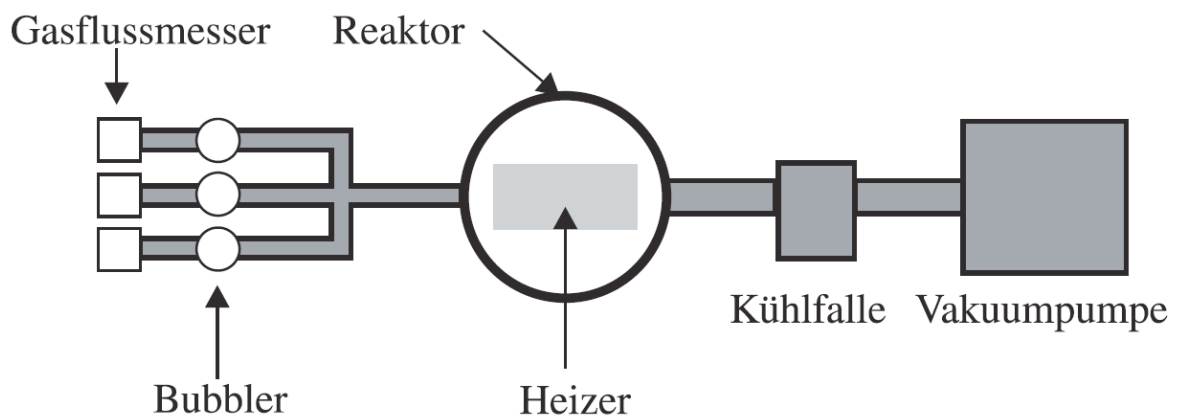


Abbildung 4.14: Schematischer Aufbau MOCVD-Anlage (2)

Die CVD-Anlage (3) besteht aus einem Reaktor, in den ein Metallschiffchen mit Precursor mittels einer vakuumdichten Schubstange eingeführt werden kann. Im Reaktorinneren befinden sich der Verdampfer und der Substratheizer. Am Ende des Reaktors sind eine Kühlfalle und eine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer) angeschlossen. Abbildung 4.15 zeigt schematisch die CVD-Anlage für feste Precursoren.^[43]

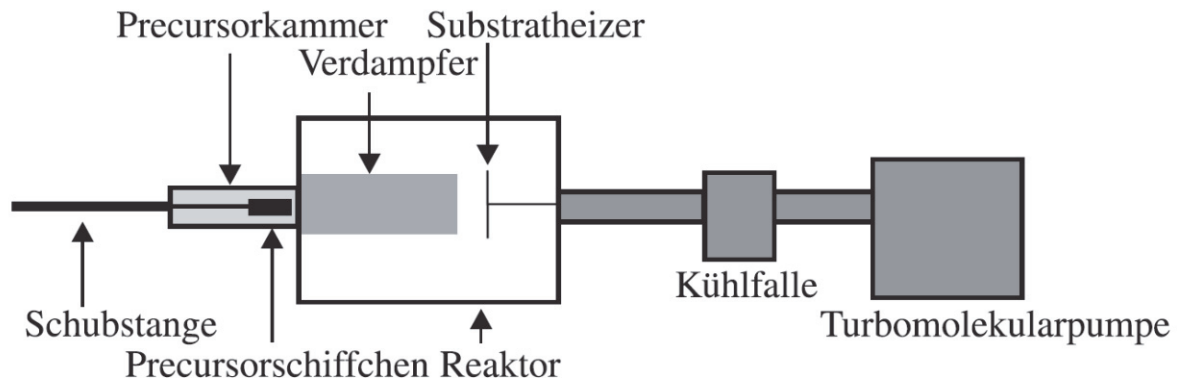


Abbildung 4.15: Schematischer Aufbau MOCVD-Anlage (3)^[43]

Die CVD-Anlage wird bei Arbeitsdrücken von bis zu 10^{-6} mbar verwendet. Auch das gleichzeitige Einspeisen von Träger- und/oder Reaktivgas ist möglich. Die Anlage ist bei oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen einfach zu bedienen, da nur die Schubstange zum Befüllen mit dem Precursor in die Glovebox eingeschleust wird. Sowohl der Verdampfer als auch der Substratheizer sind getrennt regelbar, so dass beide unabhängig voneinander geheizt werden können. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass nach dem Ausheizen bei 500 °C und nachfolgendem Abkühlen des Substrathalters auf die gewünschte Abscheidetemperatur die Proben in den Verdampfer geschoben werden können, wenn die Sublimationstemperatur des Precursors erreicht ist. Nach Beendigung der Abscheidung kann der Precursor wieder aus der Reaktionskammer entfernt und ohne weiteren Precursorfluss getempert werden. Abbildung 4.17 zeigt den Ausgang des Verdampferrohres mit dem Substratheizer.^[43]

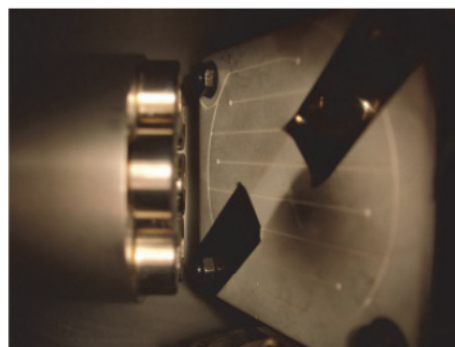


Abbildung 4.16: Ausgang des Verdampferrohres mit dem Substratheizer^[43]

Das Metallrohr für die Verdampfung des Precursors ist von sechs Heizpatronen umschlossen. Das Probenschiffchen wird bei der Abscheidung in die Mitte dieser Heizpatronen geschoben. Unterhalb des Schiffchens befindet sich ein Thermoelement zur exakten Temperaturbestimmung. Der Substratheizer ist ein Keramikelement (BN-Heizer) der Firma Tectra und kann für Materialabscheidungen bis auf 1000 °C erhitzt werden. Auch bei diesem Heizer wird das Substrat mit Molybdänblechen fixiert. Der Abstand vom Heizer zum Verdampferrohr ist variabel (1-8 cm) und auch der Winkel zwischen dem Ausgang des Verdampferrohres zum Substratheizer kann zwischen 90 ° (orthogonale Orientierung) und 180 ° (inline Orientierung) eingestellt werden (Abbildung 4.17).^[43]

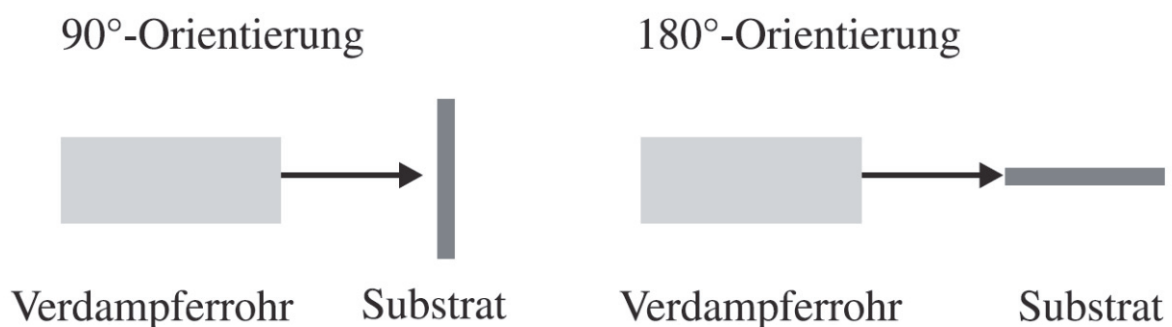


Abbildung 4.17: Schematischer Aufbau der möglichen Orientierung des Substratheizers^[43]

4.5 MOCVD-Studien: Metallkatalysierte Abscheidung von GaSb-Nanodrähten

Die für diese Arbeit durchgeführten MOCVD-Reaktionen zum Wachstum von GaSb-Nanodrähten wurden mithilfe der vorgestellten CVD-Reaktoren (vgl. Kapitel 4.4) durchgeführt. Nach Erprobung, ob sich GaSb-Verbindungen mittels des CVD-Verfahrens abscheiden lassen, wurde durch Variation verschiedener Parameter das Wachstum dieser Drähte verbessert und optimiert.

In dem folgenden Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse des GaSb-Nanodrahtwachstums und die anschließende Materialcharakterisierung hinsichtlich Morphologie (REM, TEM-Messungen), Materialzusammensetzung (EDX) und Kristallinität (XRD) erläutert. Zudem werden die Wachstumsmechanismen in Abhängigkeit vom katalytisch-wirksamen Metalltropfen, der Abscheidetemperatur, des Substrates, des Massenflusses, des verwendeten Precursors, der Reaktorgeometrie und der verwendeten Wafer vorgestellt.

4.5.1 Abscheidung des katalytisch aktiven Metalltropfens

In Abschnitt 2.2.2 wurde der VLS-Mechanismus kurz erläutert und grafisch dargestellt (siehe Abbildung 2.15). Um GaSb-Nanodrähte nach dem VLS-Mechanismus herstellen zu können, bedarf es eines vorher applizierten katalytischen Metallpartikels, welcher einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Diese katalytisch wirksamen Metalle haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie die Zersetzungstemperatur des Precursors herabsetzen. Das System Au-Si beispielsweise hat einen eutektischen Punkt von 363 °C, wodurch diese Temperatur den Schmelzpunkt von Au um 700 K unterschreitet und 1050 K geringer ist als der Schmelzpunkt von reinem Si.^[107] Dieses fremde, als Katalysator verwendete Element (FECA, „foreign element catalytic agent“) ist ein aus Metallatomen hergestellter Nanopartikel oder Nanocluster.^[51] Als katalytische Metalle können Gold, Kupfer, Titan, Aluminium und Halbmetalle wie Gallium eingesetzt werden.^[107] Der Schmelzpunkt für das Halbmetall Gallium liegt z.B. bei 30 °C.^[5]

Die notwendige Übersättigung des Tropfens für das Wachstum des gewünschten Nanodrahtes ist definiert als Differenz im chemischen Potential zwischen der flüssigen Phase und der wachsenden festen Phase. Das Nanodrahtwachstum findet an der Grenzfläche zwischen der flüssigen und der festen Phase statt.^[108] Die Übersättigung durch das wachsende Material wird meistens kontrolliert durch eine Variation der Stöchiometrie der Precursoren und der daraus resultierenden Variation der molaren Zusammensetzung. Die Übersättigung nimmt ab, wenn der Nanodraht wächst und die Fläche zur Aufnahme von Material kleiner wird. Zudem wird die Übersättigung mit der Zunahme des Durchmessers innerhalb des diffusionsbedingten Bereichs geringer.^[108]

Um GaSb-Nanodrähte zu erzeugen, wurden zunächst Versuche zur Abscheidung von Gallium-Tropfen bzw. Sprüh- und Sputterversuche zur Erzeugung der Gold-Tropfen durchgeführt. Abbildung 4.18 zeigt die Abscheidungen des Galliums.

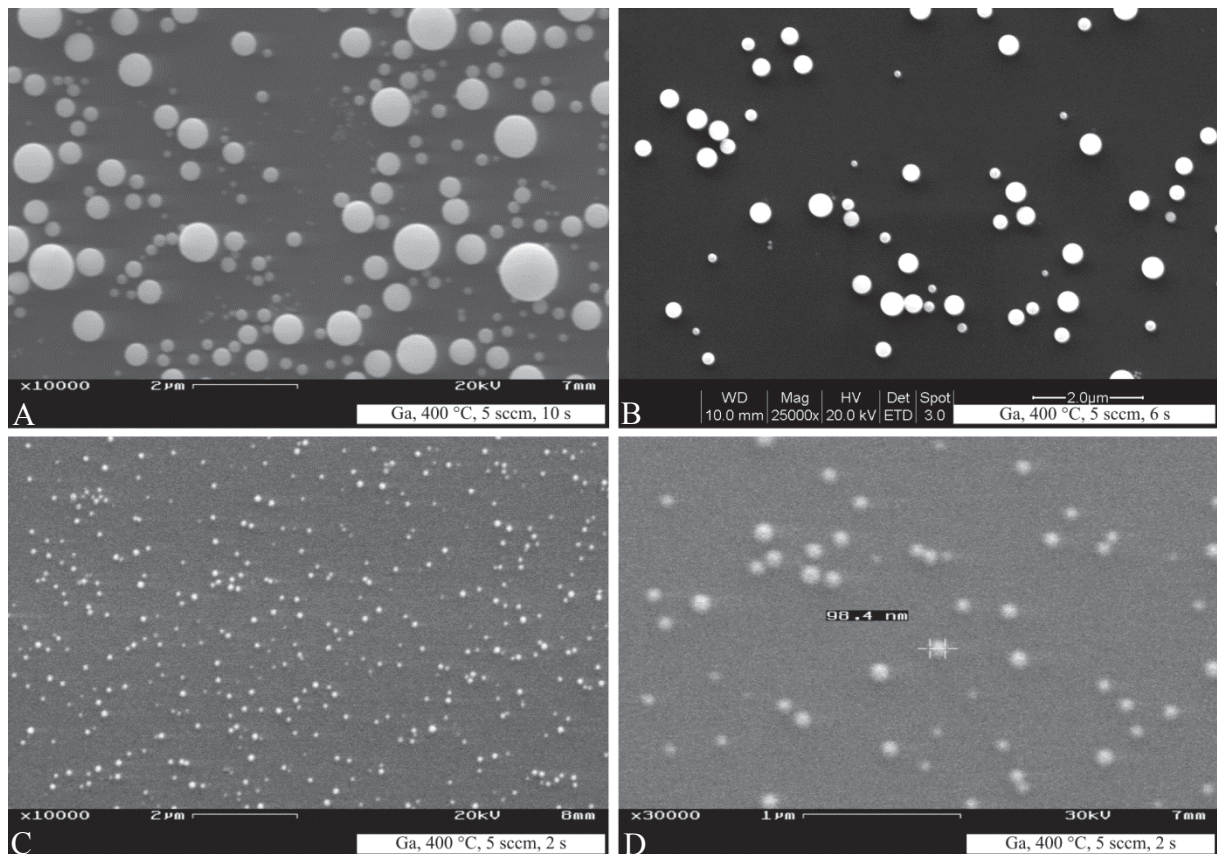


Abbildung 4.18: Ga-Tropfen abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat bei einer Substrattemperatur von 400 °C und einer Ga-Abscheidedauer von A) 10 s, B) 6 s und C) 2 s sowie D) ein Kugeldurchmesser bei optimaler Belegung von ca. 100 nm

Die dargestellten REM-Aufnahmen zeigen die Galliumabscheidungen des ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ -Precursors auf dem Si(100)-Substrat bei einem Arbeitsdruck von 10^{-3} mbar und einer Substrattemperatur von 400 °C. Die Abscheidedauer wurde von 10 s bis auf 2 s variiert. Die Galliumtropfen sind bei allen drei Abscheidezeiten durchgängig auf dem gesamten Si(100)-Wafer über die Substratoberfläche verteilt, allerdings ist die Größenverteilung der Tropfen insbesondere bei langer Abscheidedauer (10 s) inhomogen. Auf der Si(100)-Substratoberfläche bilden sich als erstes kleine Kristallisationskeime aus Ga-Atomen. Diese Kristallisationskeime stehen in Kontakt mit der umliegenden Gasphase. Durch den längeren Precursorfluss werden weitere Moleküle von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ an der Oberfläche zersetzt. Die Ga-Atome, die auf die Grenzfläche, die Oberfläche der Kristallisationskeime, treffen, werden aufgenommen, was zu einer Volumenzunahme führt. Die Ga-Tropfen sind in Si nicht löslich und sind auf den REM-Aufnahmen durch die unterschiedlichen Kontrastverhältnisse als helle Kugeln zu erkennen. Sie haben eine Größenverteilung von ca. 250 - 1200 nm.

Bei der Abscheidung von 6 s fällt die Oberflächenbelegung der Wafer schon deutlich geringer aus. Auch der Tropfendurchmesser sinkt auf ca. 150 - 450 nm. Allerdings weisen auch diese Tropfen unterschiedliche Größen auf. Die Galliumtropfen sind erneut über den ganzen Si-Wafer auf der Oberfläche statistisch verteilt.

Die Dichte der Tropfen auf dem Substrat und die Größe nehmen kontinuierlich mit zunehmender Abscheidedauer zu. Die Abscheidedauer von 2 s ergibt eine optimale Belegung gleichmäßig über den Si-Wafer verteilter Galliumtropfen auf der Substratoberfläche. Eine akzeptable Homogenität in der Tropfengröße ist feststellbar. Die Tropfen haben einen Durchmesser von ca. 50 - 100 nm.

Um die Au-Tropfen auf dem Substrat zu erzeugen, wurden zwei Verfahren angewendet: zum einen Sprühversuche mit einer kolloidalen Goldlösung in Kombination mit einer *Airbrush-Pistole*, zum anderen die Erzeugung aus einer aufgesputterten Au-Schicht.

Als Aerosole bezeichnet man Flüssigkeiten, die feinst verteilt in einem Trägergas vorliegen. Aerosole können durch verschiedene Zerstäubermethoden mit einer breiten Verteilung der Tröpfchengrößen hergestellt werden. Durch die Verwendung eines Treibgases bei erhöhtem Druck (pneumatisch) mit entsprechenden Düsen kann eine Zerstäubung der Flüssigkeit durchgeführt werden. Die Systemeinteilung erfolgt unter anderem in Druck- und Zweistromzerstäuber. Je nach Geometrie der Düsenöffnung können flache oder konische Aerosole erzeugt werden. Dies geschieht durch eine abrupte Staudruckverringerung innerhalb der Düse an der Abrisskante oder durch turbulente Verwirbelungen der Flüssigkeit durch das Treibgas. Bei der Airbrush-Pistole wird das Aerosol durch turbulente Verwirbelungen der Flüssigkeit durch das Treibgas beim Verlassen der Düsenöffnung erzeugt.^[109] Als Treibgas wurde Stickstoff mit einem Druck von 1,5 bar verwendet. Die in Abbildung 4.19 gezeigte und verwendete Airbrush-Pistole als Zerstäuber funktioniert nach dem Prinzip des Zweistromzerstäubers.

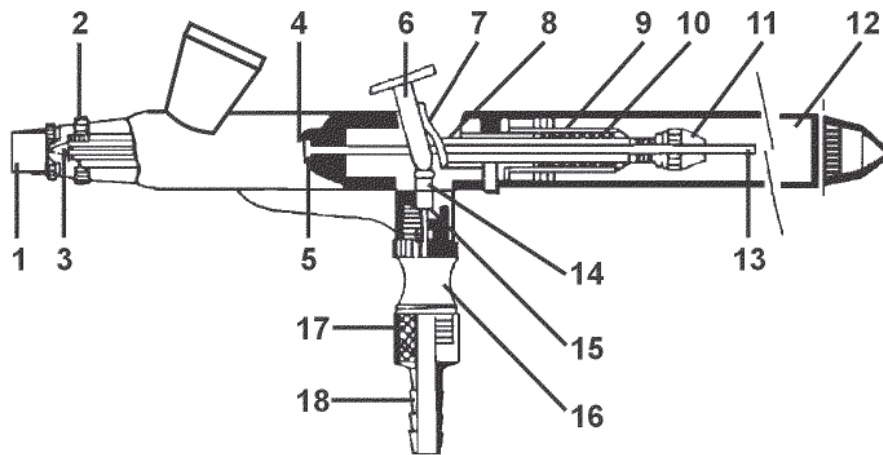


Abbildung 4.19: Schematischer Aufbau der Airbrush-Pistole (1: Nadelabdeckung, 2: Düsenabdeckung, 3: Düse, 4: O-Ring, 5: Abdichtung, 6: Betätigungshebel, 7: Hebelführung, 8: Nadelführung, 9: Federdeckel, 10: Feder, 11: Nadeleinstellschraube, 12: Kappe, 13: Nadel, 14: Stößel, 15: O-Ring, 16: Ventil, 17: Anschlussverschraubung, 18: Schlauchanschluss)^[110]

Die Au-Nanopartikel sollen mittels des Airbrush-Verfahrens auf das Si-Substrat aufgetragen werden. Die Düsengröße beträgt 0,2 mm, welche ein sehr feines Aerosol erzeugt. Bei dieser Double-Action-Airbrush-Pistole können die Trägergaszufuhr und die Flüssigkeitsmenge separat geregelt werden. Um Wechselwirkungen mit dem Metall zu vermeiden, wurde die Au-Kolloidlösung mittels einer Einwegspritze erst unmittelbar vor dem Besprühen des Si-Substrates eingefüllt. Die Au-Kolloidlösung enthält Nanopartikel mit einer Größenverteilung um die 16 nm (mit Citrathülle), wobei der Au-Kern einen Durchmesser von ca. 12 nm aufweist. In Abbildung 4.20 sind die Au-Partikel mit Citrathülle bei unterschiedlichen Sprühzyklen dargestellt. Die belegten Substrate wurden nach jedem Sprühvorgang für 15 min bei 40 °C getrocknet.

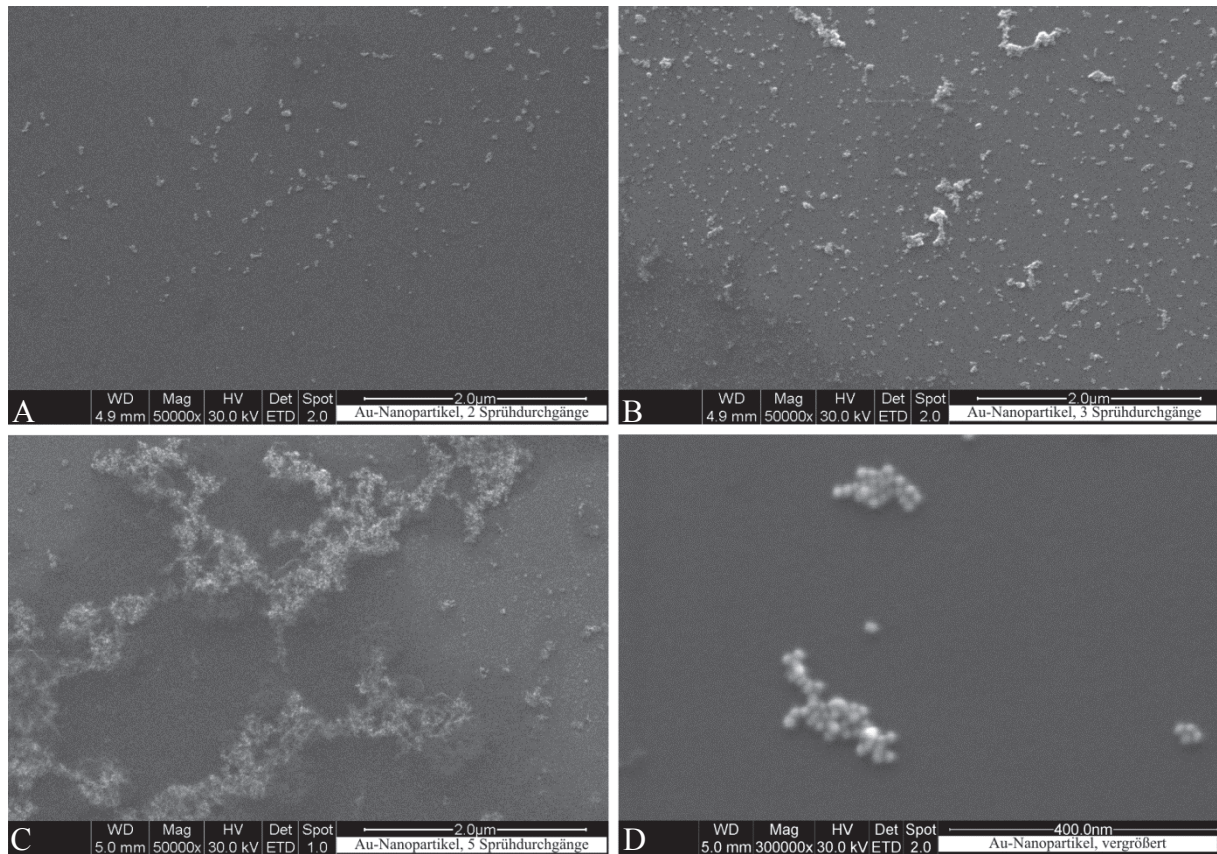


Abbildung 4.20: Si-Substrate belegt mit Au-Nanopartikeln umgeben mit einer Citrathülle bei A) zwei Sprühdurchgängen, B) drei Sprühdurchgängen, C) fünf Sprühdurchgängen und D) einer 300000fachen Vergrößerung

Wie auf den Bildern zu erkennen ist, sind die Au-Nanopartikel nicht statistisch verteilt. Sie agglomerieren auf der Oberfläche sofort zu größeren Clustern. Bei einem einmaligen Sprühvorgang sind recht wenige Au-Nanopartikel auf der Si-Substratoberfläche, hingegen bei fünf Sprühdurchgängen deutlich mehr. Allerdings wird keine homogene Verteilung erreicht, sondern es entstehen große bulkartige Flächen mit Au-Nanopartikeln. In der Vergrößerung (Abbildung 4.20 D) erkennt man die Au-Nanopartikel mit deren Citrathülle.

Das mit Au-Nanopartikeln belegte Substrat wurde dann für eine halbe Stunde auf 500 °C aufgeheizt, um die Citrathülle zu entfernen. Abbildung 4.21 stellt die auf 500 °C aufgeheizten Au-Nanopartikel dar.

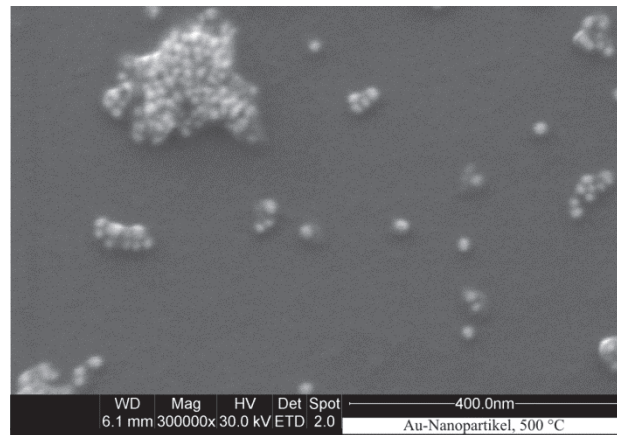


Abbildung 4.21: Si-Substrat mit Au-Nanopartikeln belegt, aufgeheizt auf 500 °C für 30 min

Man erkennt, dass bei dieser Temperatur die Citrathülle nicht vollständig entfernt werden konnte und diese weiterhin um die Au-Partikel existieren. Die Kugeln haben nach dem Aufheizen immer noch einen Durchmesser von ca. 16 nm. Die Citrathülle stellt eine mögliche Quelle für eine Kohlenstoffverunreinigung dar. Deswegen wurde dieses Verfahren zur Au-Nanotropfen-Erzeugung in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Au-Tropfen wurden alternativ mit einer Beschichtungsanlage (Fa. Gatan, Inc.) erzeugt, indem zunächst eine Goldschicht auf die gereinigten und vorbehandelten Si(100)-Substrate gesputtert und diese anschließend aufgeheizt wurde, wo es zur Bildung des gewünschten Nanotropfens kommt. Dies ist eine verbreitete Methode zur Herstellung von Au-Nanotropfen.^[111] Sie findet Anwendung im Bereich der Nanodraht-Synthese bei den Verfahren MBE oder MOVPE.^[58,112] Der Vorteil gegenüber dem Sprühverfahren zur Applikation ist hierbei die saubere, ligandenfreie Au-Tropfenherstellung.

Die mit einer Goldschicht belegten Si(100)-Substrate wurden dann in den „Cold-Wall“-Reaktor eingebracht und unter Vakuum (10^{-3} mbar) auf 400 °C für eine Dauer von 15 min aufgeheizt.

Durch das Aufheizen bilden sich kleine Goldtropfen, die im Vergleich zum Materialfilm eine geringere Oberflächenenergie haben. Dieser Prozess beginnt bereits unter 200 °C und erlaubt den Aufbau von gleichmäßig verteilten Au-Partikeln auf dem Si-Substrat. Anhand der Oberflächendiffusion der Au-Atome wachsen einzelne Nanotropfen weiter zu größeren Tropfen an, wobei sich kleinere Au-Nanotropfen wieder auflösen.^[74,113] Die Mobilität der Goldatome an der Substratoberfläche hängt von der angelegten Substrattemperatur ab. Mit zunehmender Temperatur steigt die Mobilität der Au-Atome und es bilden sich größere Tropfen. Diese haben eine vergleichsweise geringe Oberflächenenergie (Ostwald-

Reifung).^[114] Auch eine Agglomeration von dicht zusammenliegenden nebeneinander sitzenden Tropfen führt zu einer Vergrößerung.

In Abbildung 4.22 sind die mit Au belegten Si(100)-Substrate dargestellt, welche aus unterschiedlichen Schichtdicken erzeugt wurden. Die Schichtdicken von 5 nm, 2,5 nm und 1 nm wurden mit einem Schichtdickenmesser (Fa. Gatan Inc., Modell 681) appliziert. Durch das unterschiedliche Kontrastverhältnis in den ESEM-Aufnahmen erscheinen die Goldtropfen als helle Kugeln.

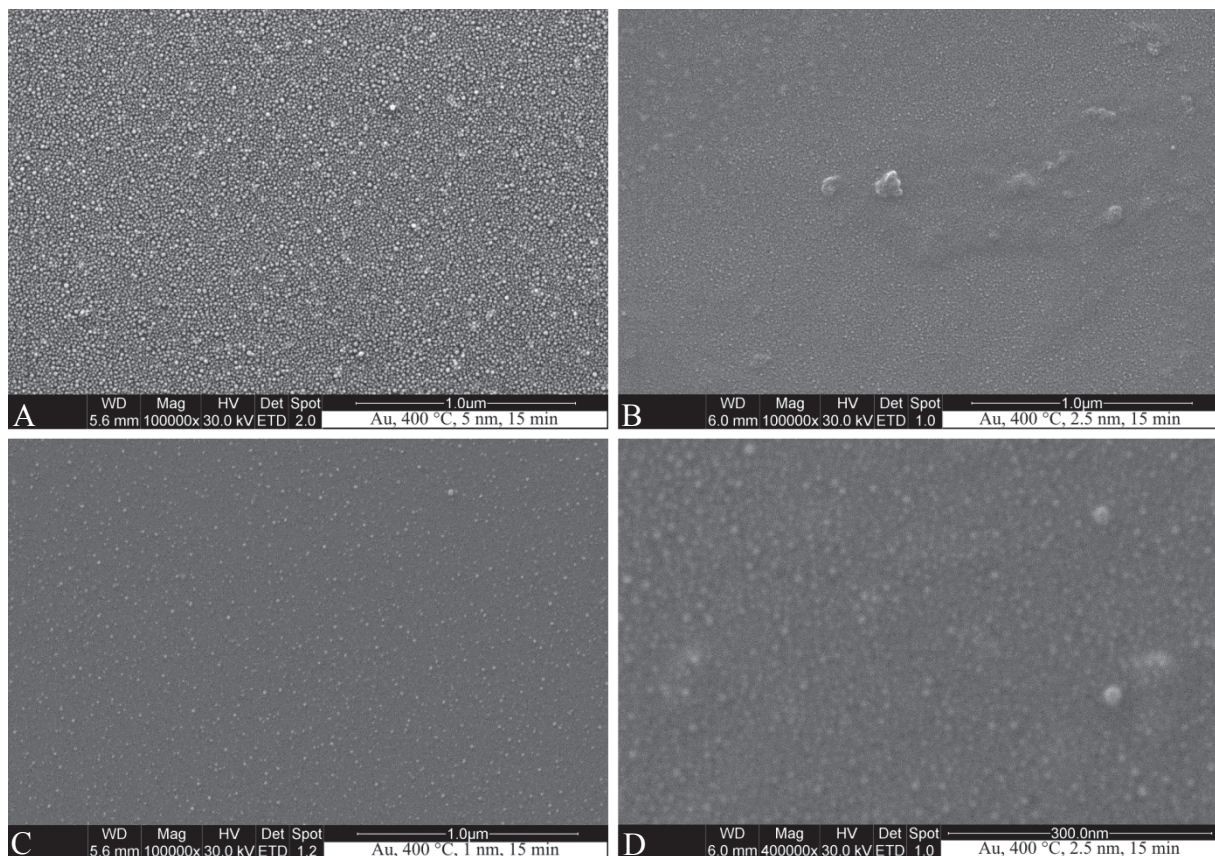


Abbildung 4.22: Au-Nanotropfen gebildet aus einer A) 5 nm, B) 2,5 nm, C) 1 nm Goldschicht auf einem Si(100)-Substrat bei 400 °C und einer Heizdauer von 15 min und D) bei 400000facher Vergrößerung

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass mit dem Ansteigen der Schichtdicke auch die Belegungsdichte der Au-Nanotropfen zunimmt. Die Tropfen sind homogen über das Si(100)-Substrat verteilt. Sie weisen einen Durchmesser von ca. 5 - 50 nm auf. Die durchgeführten Versuche zeigten, dass die Belegungsdichte bei einer Schichtdicke von 5 nm zu hoch und bei 1 nm zu wenig ist, um gezielt GaSb-Nanodrähte zu produzieren. Dagegen resultiert aus der 2,5 nm Au-Schicht eine homogene Belegung, die für das Abscheiden von GaSb-Nanodrähten geeignet erschien.

Die Reinheit der Ga bzw. Au-Tropfen wurden mittels EDX-Messungen untersucht.

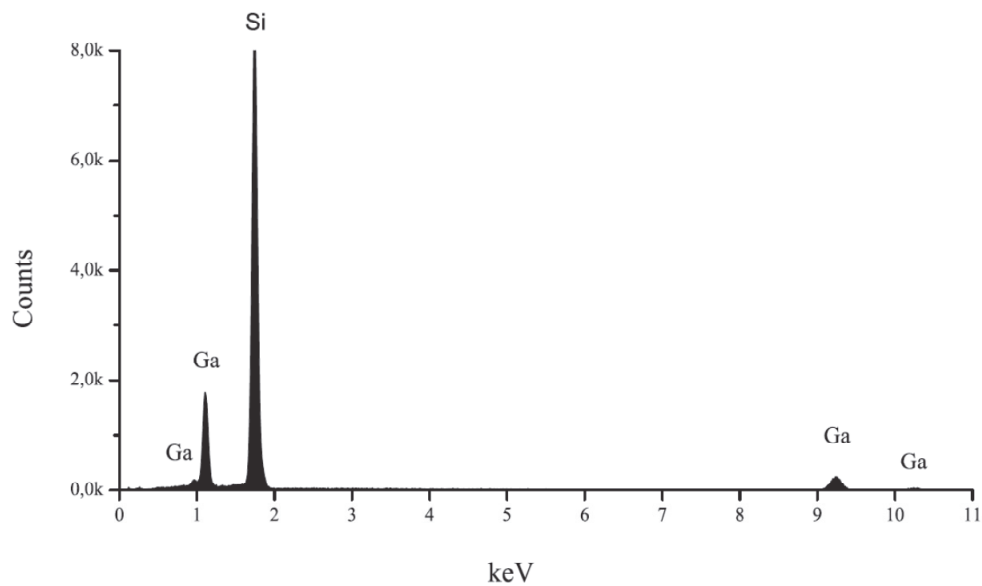


Abbildung 4.23: EDX-Spektrum des abgeschiedenen ${}^1\text{Bu}_3\text{Ga}$ (Galliumtropfen) auf dem Siliziumwafer bei 400 °C Substrattemperatur und einer Abscheidedauer von 2 s

Abbildung 4.23 zeigt das typische EDX-Spektrum für das Element Gallium. Deutlich im Spektrum zu erkennen sind die charakteristischen Galliumsignale bei K_α 9.2 keV, K_β 10.3 keV und L_α 1.1 keV. Auch das Signal für den Siliziumwafer ist im EDX-Spektrum enthalten und liegt bei 1.7 keV. Obwohl beim Transport der Probe vom Reaktor zum REM Oxidationsreaktionen des Galliums nicht auszuschließen sind, ist kein Signal für gebundenen Sauerstoff im Spektrum zu entdecken. An der Galliumoberfläche kann sich höchstens eine dünne Oxidschicht befinden.

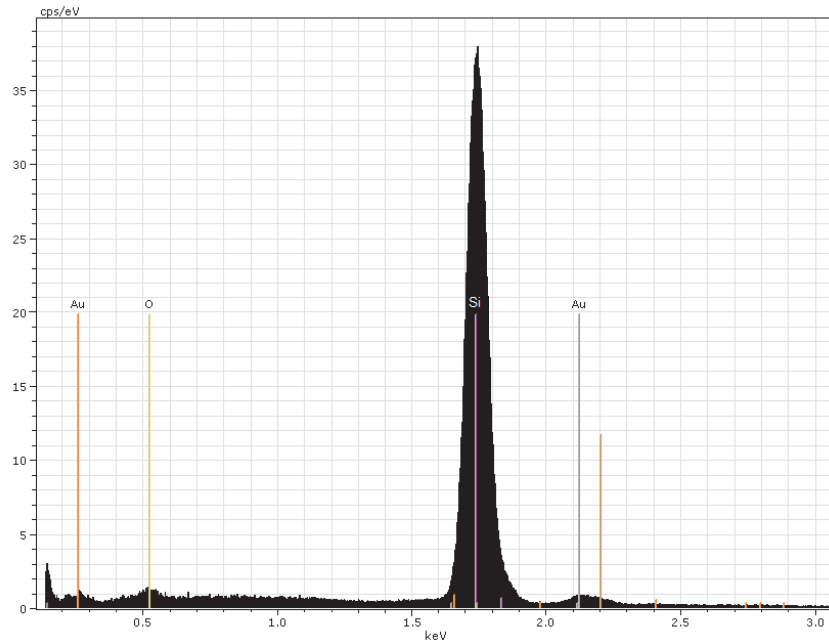


Abbildung 4.24: EDX-Spektrum der aus der 2,5 nm dicken Au-Schicht gebildeten Au-Nanotropfen

Abbildung 4.24 zeigt das charakteristische EDX-Spektrum für das Element Gold. Eindeutig ist die charakteristische M_α -Linie bei 2.1 keV zu erkennen. Das Gold wurde wie beschrieben auf das Si-Substrat als 2,5 nm dicke Schicht aufgebracht und anschließend bei 400 °C für 15 min aufgeheizt.

4.5.2 Wachstum von GaSb-Nanodrähten

4.5.2.1 Abscheidung/Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ mit ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$

Im „Cold-Wall“-Reaktor wurde zunächst ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ bei 400 °C zu flüssigen Galliumtropfen auf dem Si(100)-Substrat zersetzt. Anschließend wurde der Antimonprecursor ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ zugeführt. Um die optimalen Bedingungen für das GaSb-Nanodrahtwachstum zu erforschen, wurde unter anderem die Abscheidedauer des ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ oder die Abscheidezeit des ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ variiert, um zu untersuchen, welche Auswirkungen diese Änderungen auf das GaSb-Nanodrahtwachstum haben. Die beiden Precursoren wurden zudem erwärmt oder gekühlt, um den Massenfluss zu kontrollieren, insbesondere damit nicht zu viel Precursor in den Reaktor gelangt und es zu einem Filmwachstum kommt. Das molare $\text{SbR}_3\text{:GaR}_3$ -Verhältnis sollte für eine präzise Abscheidung von III-V-Materialien ungefähr 1:1 betragen (vgl. Kapitel 2.2.3).^[115] Gallium ist ein stark oxophiles Element, das Oberflächenreaktionen mit den Sauerstoffatomen, die in der Substratoberfläche enthalten sind, eingeht. Die Bildung von Ga_2O_3 ist daher aus energetischer

Sicht bevorzugt.^[116] Dadurch ist auch ein geringer Teil an Sauerstoff an der Kugeloberfläche vorhanden, was die Abscheidung beeinflussen kann.^[106] Die Oberflächenmorphologie der resultierenden Si-Substrate wurde mittels REM untersucht.

Abbildung 4.25 zeigt die resultierenden Materialien, die unter Variationen der Abscheidedauer des Antimonprecursors erhalten wurden.

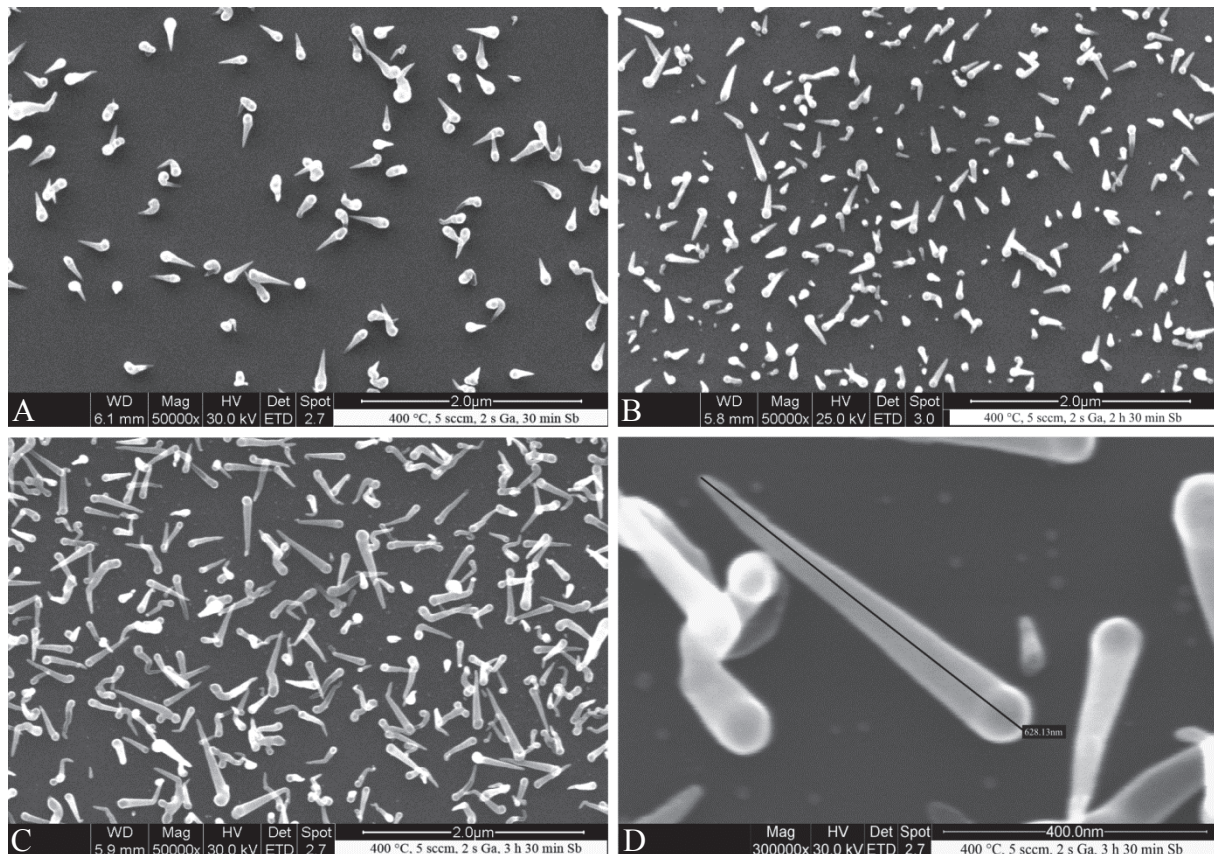


Abbildung 4.25: GaSb-Nanodrähte abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat bei einer Temperatur von 400 °C mit einer Ga-Abscheidedauer von jeweils 2 s und Sb A) 30 min, B) 2 h 30 min und C) 3 h 30 min und D) zeigt die Länge (ca. 630 nm) des aus dem Versuch resultierenden GaSb-Nanodrahts

Bei einer Abscheidedauer von 30 min bildeten sich erste GaSb-Nanodrähte. Der Tropfendurchmesser nimmt durch die Aufnahme von Sb-Atomen aus der Gasphase zu (Abbildung 4.25 A). Bei einer Abscheidedauer Sb von 2 h 30 min werden diese GaSb-Nanodrähte länger. Es kommt hierbei nicht zur Bildung eines Films. Der Durchmesser des GaSb-Nanodrahtes basiert am Anfang des Wachstums auf dem Durchmesser des Tropfens, was deutlich an dem Durchmesser des GaSb-Nanodrahtes direkt über der Basis zu erkennen ist. Mit fortschreitender Sb-Abscheidedauer verjüngt sich der Nanodraht zur Spitze hin, was auf die Verarmung des Tropfens mit Ga, das in dem Nanodraht verbraucht wird, zurückzuführen ist. Es handelt sich also um einen selbstlimitierenden Prozess (Abbildung 4.25 B). Die

Abscheidetemperatur von 400 °C, eine Ga-Abscheidedauer von 2 s sowie eine Sb-Abscheidedauer von 3 h 30 min liefert GaSb-Nanodrähte mit einer Länge von ca. 630 nm (Abbildung 4.25 C+D).

Um möglichst lange GaSb-Nanodrähte zu erzielen, wurde die Größe des Ga-Tropfens durch unterschiedlich lange Abscheidezeiten des ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ variiert (Abbildung 4.26 A-D). Die Abscheidezeiten wurden auf 5 s, 7 s, 12 s und 20 s verlängert, während die Abscheidedauer für Sb konstant bei 3 h 30 min gehalten wurde bei einer Substrattemperatur von 400 °C.

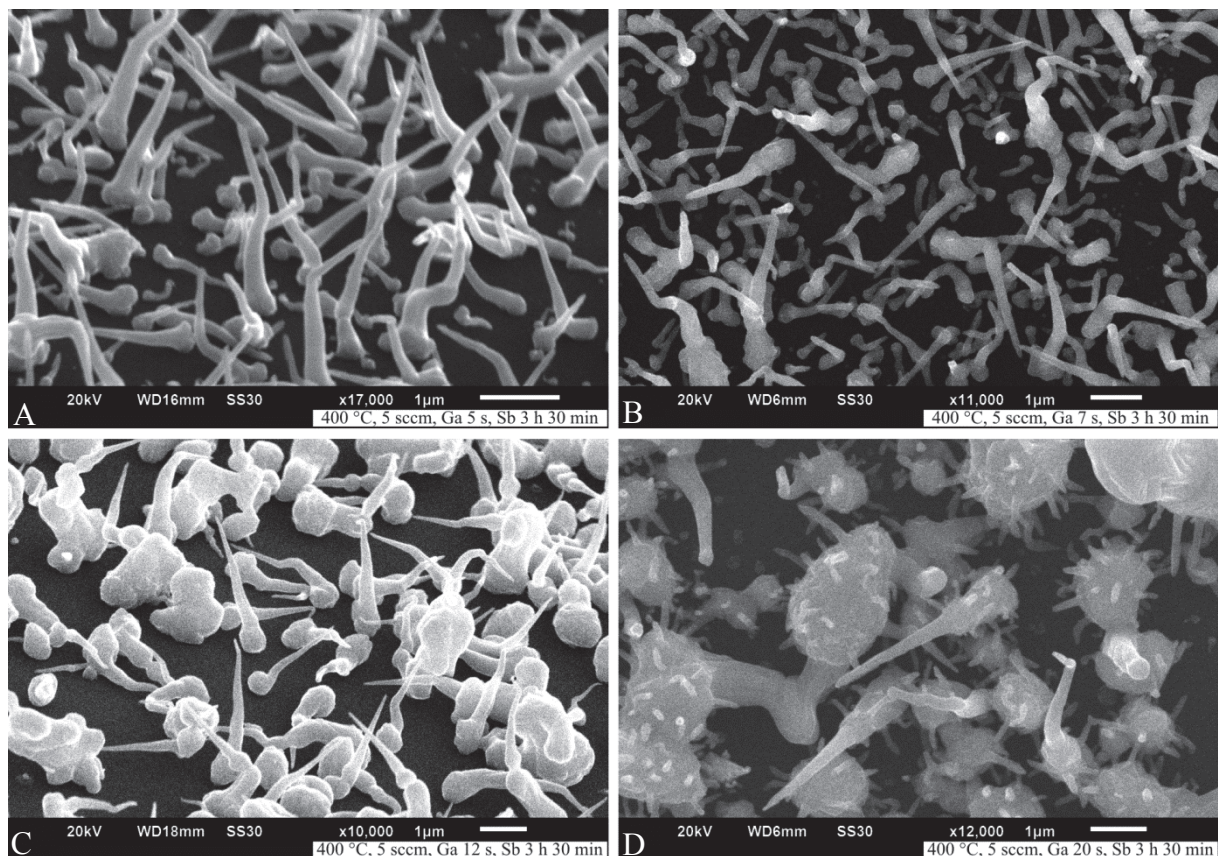


Abbildung 4.26: GaSb-Nanodrähte abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat bei einer Temperatur von 400 °C mit einer Ga-Abscheidedauer von A) 5 s, B) 7 s, C) 12 s und D) 20 s und einer Sb-Abscheidedauer von 3 h 30 min

In allen Abscheidungen wurde das Wachsen von GaSb-Nanodrähten beobachtet. Diese Nanodrähte zeigen eine konische Form und sind recht lang, wachsen jedoch häufig aufgrund von Kristalldefekten ungerichtet, wodurch sie teilweise abknicken (Abbildung 4.26 A+B). Bei einer Abscheidedauer des ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ von 12 s entstehen vorzugsweise große GaSb-Inseln auf der Si(100)-Oberfläche mit einer deutlich geringeren Zahl an GaSb-Nanodrähten (Abbildung 4.26 C). Durch einen Überschuss an Ga bedingt durch die längere Abscheidedauer ist die Basis immer angereichert mit Ga. Zusätzlich fördert ein größerer Ga-Tropfen die Entstehung

weiterer GaSb-Nukleationskeime in dem Tropfen, was bei einer Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ über 20 s erkennbar ist. Durch die Bildung von vielen GaSb-Nukleationskeimen bilden sich dementsprechend viele Grenzflächen zwischen flüssiger Phase und den einzelnen festen GaSb-Phasen. An den Grenzflächen bilden sich viele weitere kleine GaSb-Nanodrähte (Abb. 4.26 D). Dies wurde auch bei der Abscheidung vom Addukt ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ in geschlossenen Glasampullen beobachtet. Hierbei sind ebenfalls lange Nadeln aus einem großen mit Gallium angereicherten Tropfen gewachsen. Diese Art von Nadelbildung wird auch als dendritenartiges Wachstum bezeichnet.^[61] Das Abknicken (Abbildung 4.26 A+B) resultiert daraus, dass während des Wachstums das katalytische Partikel von der Grenzfläche entlang des Nanodrahtes rutscht, was zu einem Seitenwachstum führt. Die Aufnahme von Sb in das katalytische Partikel reduziert die Oberflächenenergie in dem Keimpartikel, wodurch dieser nicht mehr so stark an der Grenzfläche des GaSb-Nanodrahts gebunden wird. Dies wurde auch bei dem System InAs/GaAs beobachtet.^[117]

Die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ über einen Zeitraum von 2 s liefert eine optimale Ga-Tropfengröße für das selbstlimitierende Wachstum von GaSb-Nanodrähten, wohingegen sich das GaSb-Nanodrahtwachstum mit zunehmender Ga-Tropfengröße verschlechtert. Die GaSb-Nanodrähte haben bei der Abscheidedauer von 2 s durchgehend die gleiche Länge und die gleiche konische Nanodrahtform. Sie wachsen als einzelne Nanodrähte auf dem Si-Substrat. Bei größeren Ga-Tropfen tritt eine Vergrößerung der Basis ein sowie ein einsetzendes Abknicken der GaSb-Nanodrähte bis hin zum weiteren GaSb-Nanodrahtwachstum aus der angereicherten Basis. Das Wachstum wird unkontrollierter.

Für Abbildung 4.27 wurden die Bedingungen der Temperatur von 400 °C und einer ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ -Abscheidedauer von 2 s und für ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ von 3 h 30 min auf ein anderes Si-Substrat übertragen, um zu überprüfen, ob auch dort unter den Bedingungen GaSb-Nanodrähte wachsen. Als Substrat wurde Si(111) verwendet.

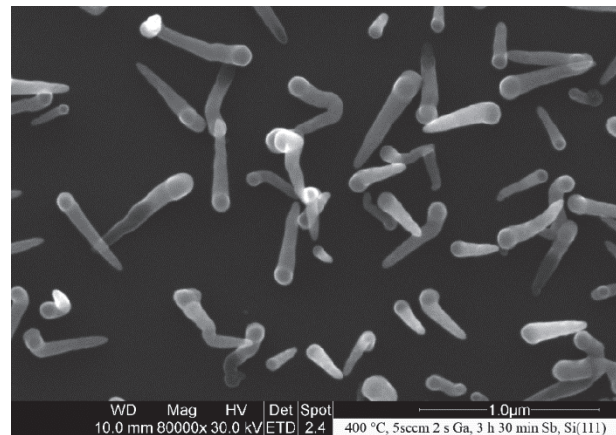


Abbildung 4.27: GaSb-Nanodrähte abgeschieden auf einem Si(111)-Substrat bei einer Temperatur von 400 °C mit einer Ga-Abscheidedauer von 2 s und 3 h 30 min für Sb

Auch bei Veränderung des Substrates (Si(111)) findet das GaSb-Nanodrahtwachstum statt und gleicht sich mit den Beobachtungen und dem Wachstumsmechanismus für das Si(100)-Substrat. Das Substrat hat daher keinen erkennbaren Einfluss auf das Nanodrahtwachstum.

Um die chemische Zusammensetzung der resultierenden Materialien zu untersuchen, wurden EDX-Messungen an den GaSb-Nanodrähten durchgeführt. In Abbildung 4.28 ist exemplarisch für alle GaSb-Proben das EDX-Spektrum der Probe SCZ187 aufgeführt.

Skalierung, Counts: 47

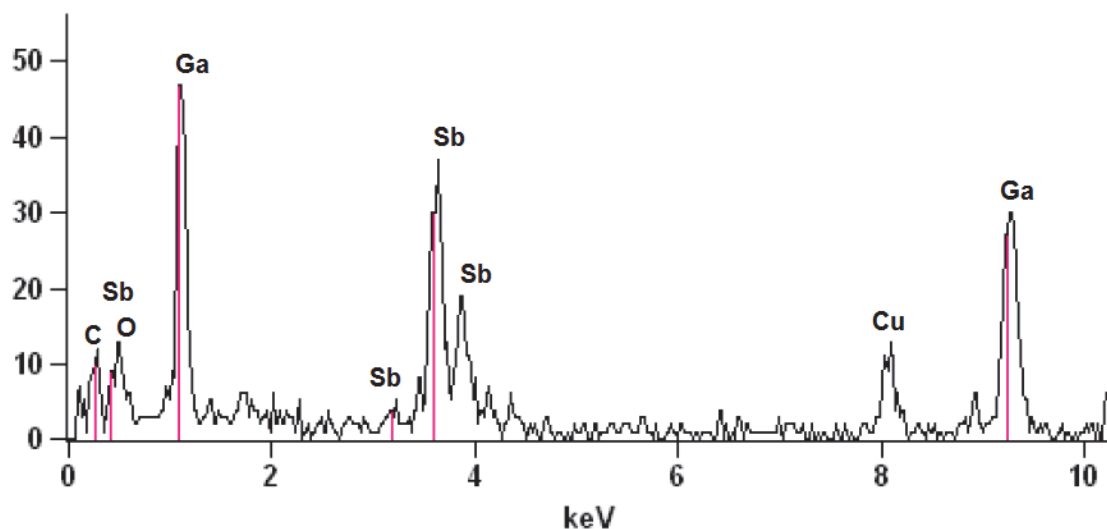


Abbildung 4.28: EDX-Spektrum der GaSb-Nanodrähte gemessen von der Probe SCZ187 mit einem Philips CM30 T (LaB6 @ 300 kV UAcc) und einer Thermo-NSS EDX (Si)-Einheit

Die gemessenen EDX-Spektren zeigen Signale für Gallium bei 9.2 keV und 1.1 keV, sowie für Antimon im Bereich von 3.2 keV bis 4.5 keV. Die GaSb-Nanodrähte wurden von der Si-Substratoberfläche entfernt und trocken auf ein Kohlenstoff-Cu-Gitter aufgetragen, was das

Signal für Cu bei 8.0 keV erklärt. Das Verhältnis von Ga:Sb beträgt bei der Probe SCZ187 (Abbildung 4.25 C) ungefähr 1:1. Dies weist auf einen homogen gewachsenen GaSb-Nanodraht hin. Geringe Verunreinigungen (Kontaminationen) durch den Einbau von Kohlenstoff (0.3 keV) und Sauerstoff (0.5 keV) an der Nanodrahtoberfläche sind nicht zu erkennen, da die Signale durch Detektion des Kohlenstoff-Cu-Gitters überlagert werden.

Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Quantifizierungen der einzelnen Proben mit den jeweiligen At%-Werten der Elemente und dem Verhältnis von Ga:Sb.

Abbildung	At% Ga	At% Sb	Verhältnis Ga:Sb
4.25 A	21.52	9.28	2.32
B	67.78	32.21	2.10
C	50.38	49.63	1.01
4.26 A	5.31	2.57	2.07
B	6.21	3.23	1.92
C	7.70	4.58	1.68
D	21.61	13.84	1.56
4.27	0.34	0.33	1.03

Tabelle 4.2: EDX-Quantifizierung der dargestellten Abscheidungen von ${}^1\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^1\text{Pr}_3\text{Sb}$

Um die Kristallinität der GaSb-Nanodrähte zu bestätigen, wurden XRD-Untersuchungen an den Substraten durchgeführt. Es handelt sich bei den Nanodrähten, wie die Beugungsbilder beweisen, um kristallines kubisch-flächenzentriertes GaSb (Sphalerit-Typ). Abbildung 4.29 zeigt das Beugungsbild der GaSb-Nanodrähte. Die Messungen wurden bei einem Winkel von 65° (2-Theta) beendet, um den starken Si-Reflex bei 69° auszublenden, da dieser ansonsten das ganze Röntgendiffraktogramm überlagert hätte. Die erhaltenen charakteristischen Reflexe für GaSb stimmen sehr gut mit dem Vergleichsspektrum aus der Datenbank überein. Auch der Reflex für kubisch-raumzentriertes Si(100) bei 33° ist im Spektrum aufzufinden und konnte zugeordnet werden. Die Auswertung erfolgte mit der DIFFRAC^{plus} Evaluation Software mit der Datenbankversion 9.0.133.

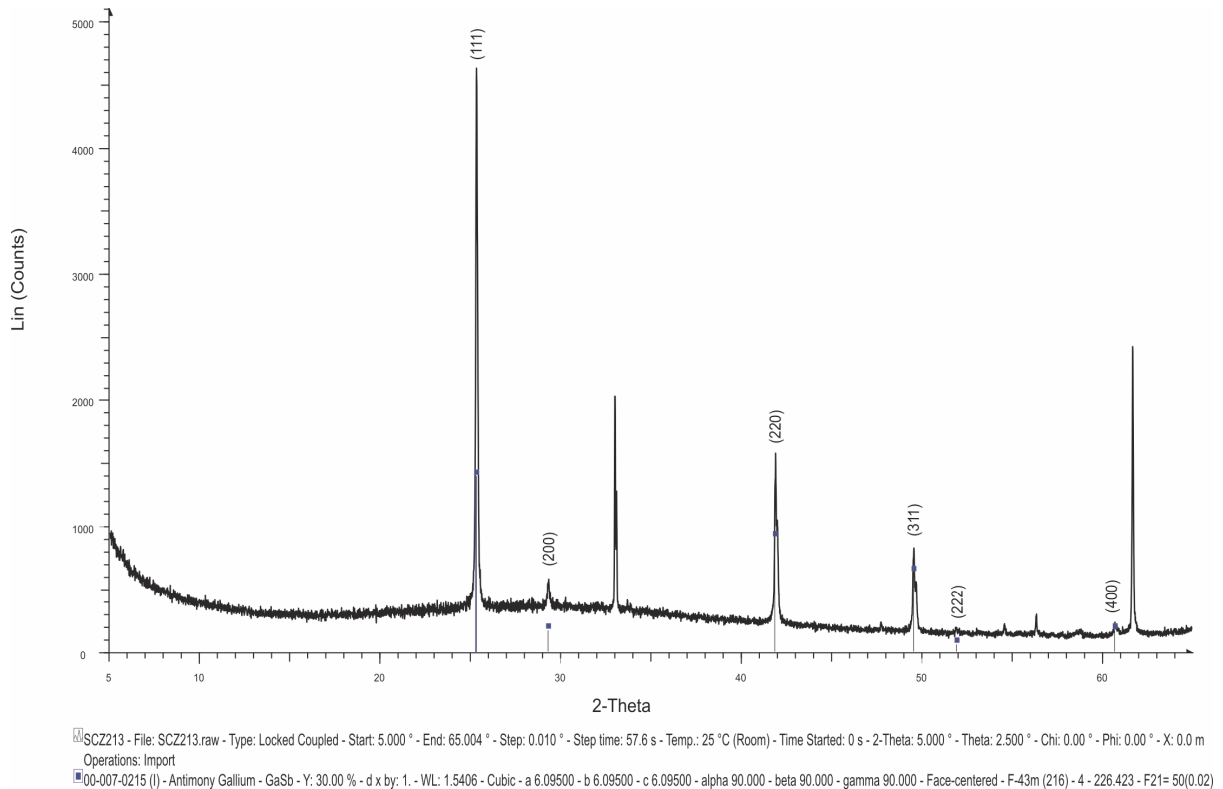


Abbildung 4.29: Röntgendiffraktogramm von GaSb-Nanodrähten bei 400 °C abgeschieden an katalytisch wirksamen Ga-Tropfen auf einem Si(100)-Substrat

Die restlichen Reflexe im Röntgendiffraktogramm bei 54 °, 56 ° und 62 ° treten aufgrund der Einkristalleigenschaften des Si im Substrat auf. An der Oberfläche des Si-Substrats befinden sich Monokristalle, die Fremdreflexe durch Streustrahlung bedingen. Die Röntgenstrahlen treffen auf die einkristalline Oberfläche und werden dadurch überall hin abgelenkt. Diese weiteren Reflexe können nicht ausgewertet werden, da die Datenbank Vergleichs-diffraktogramme für Pulvermaterialien (polykristalline Substanzen) zur Auswertung verwendet. Die Reflexe sind jedoch auch bei dem reinen Si-Wafer ohne Beschichtung wiederzufinden und können somit unbeachtet bleiben. In dem Röntgendiffraktogramm für den verwendeten, gereinigten (geätzten) Si(100)-Wafer liegt das charakteristische Signal ebenfalls bei 33 ° (2 Theta).

Zudem schließt der Wafer nicht bündig mit dem Probenhalter ab, so dass keine ebene Messfläche existiert. Dies kann zu einer leichten Reflexverschiebung führen. Die Strahlung $K_{\alpha 2}$ wurde bei den Proben nicht eliminiert, da dies zu einer Verfälschung des Beugungsbildes führte. Da die K_{α} -Strahlung aus zwei eng beieinander liegenden Bereichen mit sehr ähnlichen Wellenlängen besteht, die sich nur schlecht voneinander trennen lassen, besteht jedes gemessene Röntgendiffraktogramm aus zwei leicht gegeneinander verschobenen Spektren

und wird bei der Auswertung entfernt.^[118] Abbildung 4.30 zeigt das Röntgendiffraktogramm des kubisch-raumzentrierten Si(100)-Wafers.

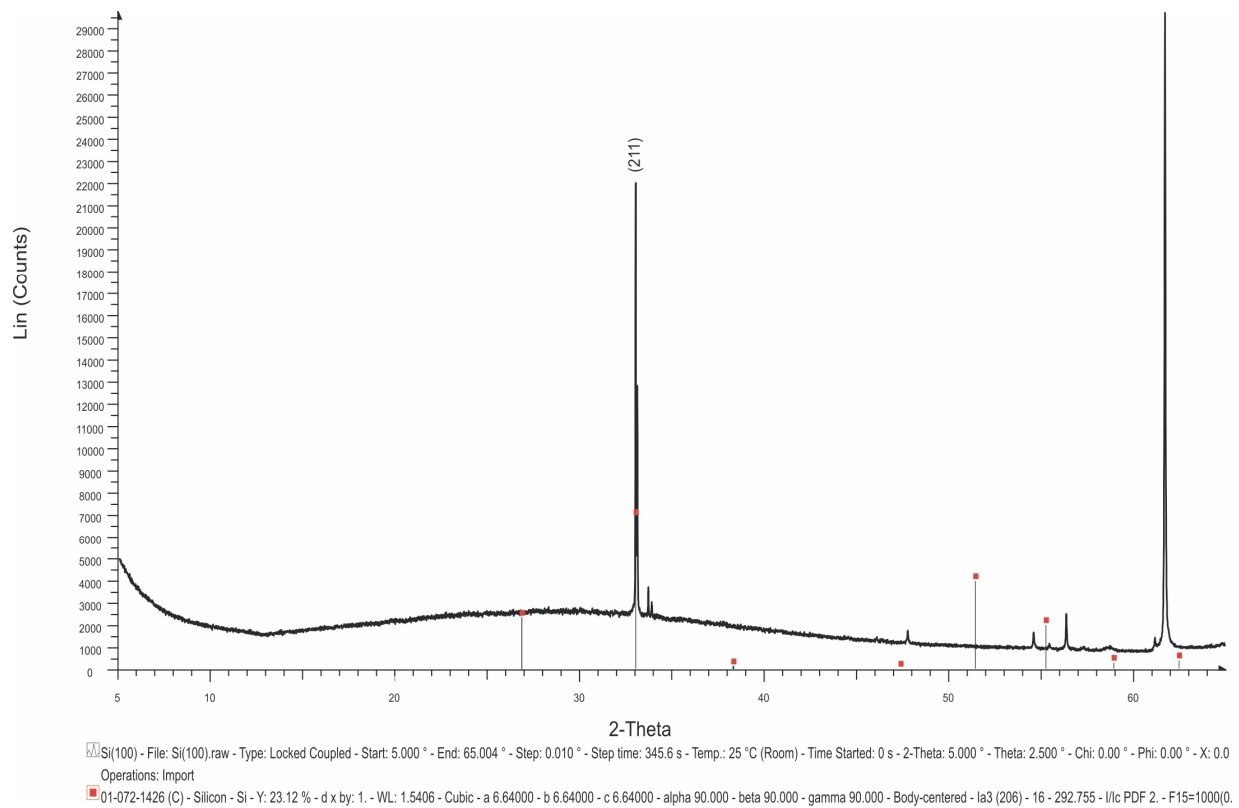


Abbildung 4.30: Röntgendiffraktogramm des mit HF gereinigten und unbeschichteten Si(100)-Substrates

Abbildung 4.31 zeigt eine TEM-Hellfeldabbildung von einem GaSb-Nanodraht. An diesen GaSb-Nanodrähten wurden SAED-Messungen (Abbildung 4.32) durchgeführt, um die Kristallinität des gesamten Nanodrahtes zu untersuchen.

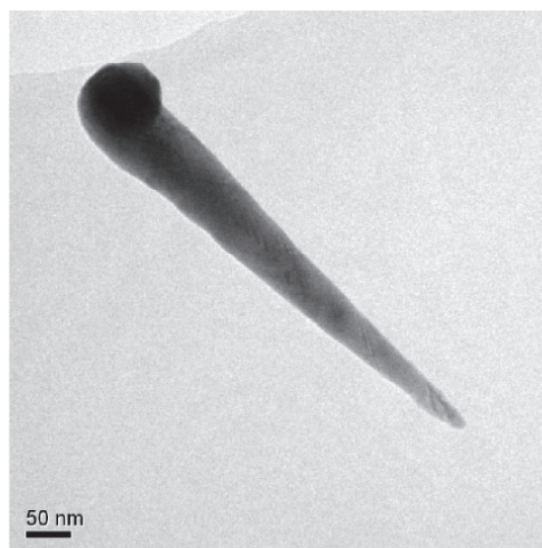


Abbildung 4.31: TEM-Aufnahme des GaSb-Nanodrahts

Wie die SAED-Aufnahmen zeigen, besteht der Nanodraht vollständig aus kristallinem GaSb. Die Feinbereichselektronenbeugung und die EDX-Bereichsanalysen ergaben durchgehend eine Ga-Sb-Zusammensetzung von nahezu Eins (Abbildung 4.32).

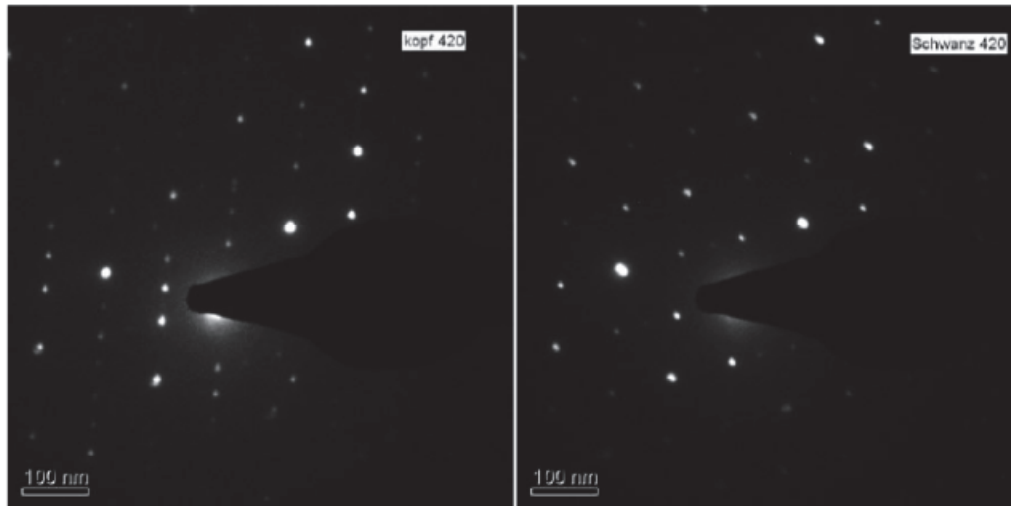


Abbildung 4.32: Feinbereichselektronenbeugung des GaSb-Nanodrahts am Kopf und am Schwanz

4.5.2.2 Abscheidung/Zersetzung von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ mit Et_4Sb_2

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Einfluss des Sb-Precursors auf das GaSb-Nanodrahtwachstum untersucht. Zunächst wurden wieder Ga-Tropfen bei 400 °C abgeschieden. Anschließend wurde Et_4Sb_2 bei einer Substrattemperatur von 250 °C zugeführt. Dieses Distiban zerfällt bereits ab einer Temperatur von ca. 100 °C, einer im Vergleich zu $i\text{Pr}_3\text{Sb}$ deutlich niedrigeren Temperatur, unter Disproportionierung (siehe Abbildung 4.3) in elementares Sb und die entsprechende Trialkylverbindung (Et_3Sb). In Abbildung 4.33 sind die resultierenden Abscheidungen von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ mit Et_4Sb_2 bei unterschiedlichen Abscheidezeiten von 90 min und 120 min gezeigt.^[119]

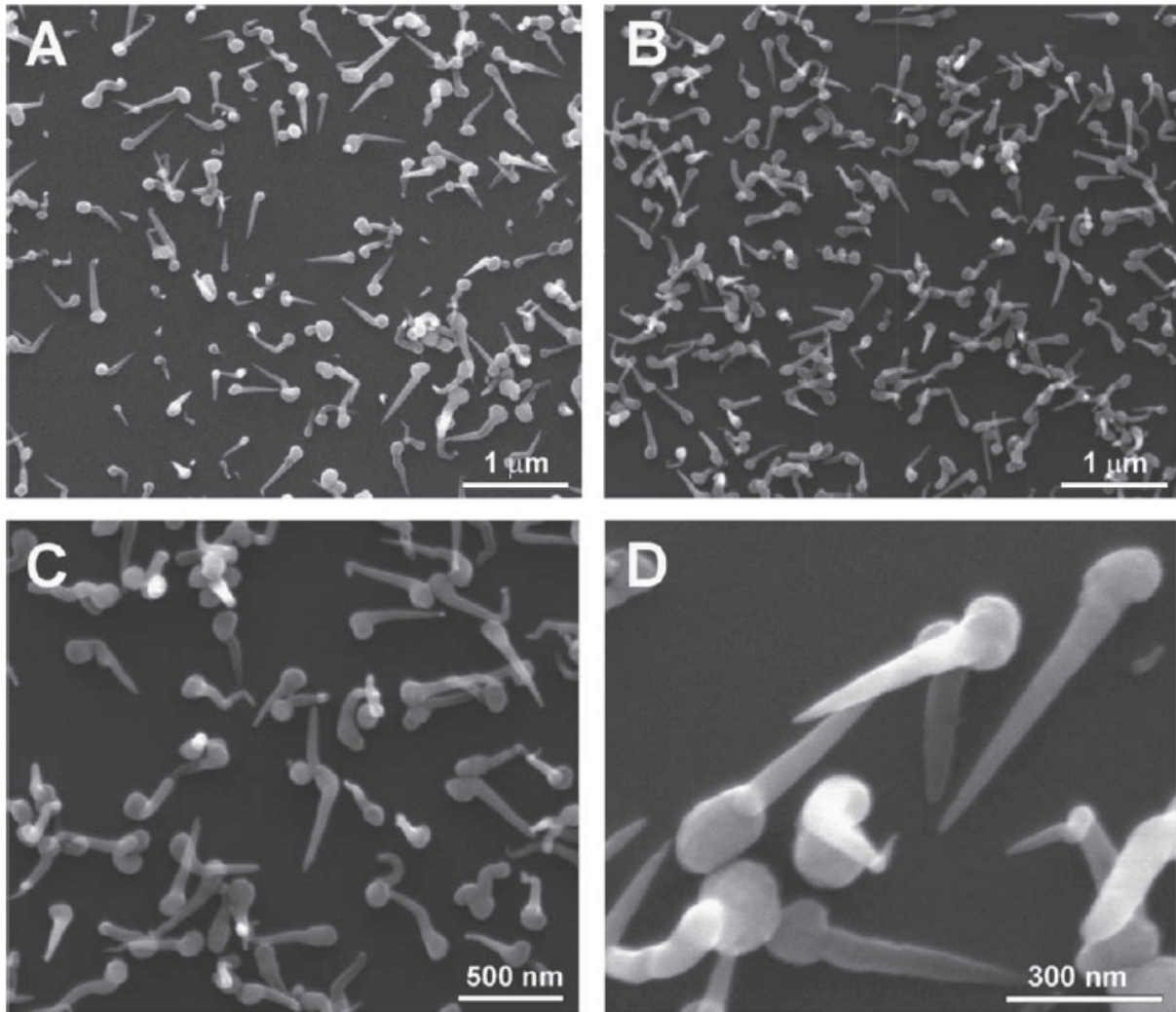


Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen zeigen konisch zulaufende GaSb-Nanodrähte, gebildet bei einer Substrattemperatur von 250 °C mit unterschiedlichen Abscheidezeiten von Et_4Sb_2 bei 90 min (A,C) und 120 min (B,D)

Das Substrat ist mit konisch zulaufenden GaSb-Nanodrähten belegt, welche eine Länge von 300 - 500 nm und einen Durchmesser von ungefähr 30 - 100 nm aufweisen. Erkennbar ist eine breite GaSb-Basis, aus welcher der GaSb-Nanodraht wächst, was sich mit den vorherigen Ergebnissen deckt. Der GaSb-Nanodraht wird mit zunehmender Abscheidedauer (von 90 min auf 120 min) länger. Man erkennt wiederum das selbstlimitierende Wachstum anhand der konisch wachsenden GaSb-Nanodrähte, deren Durchmesser mit zunehmender Nanodrahtlänge abnimmt.^[120] Diese Art von Wachstum bei konisch zulaufenden III-V-Nanodrähten ist sonst nur bei hohen Wachstumstemperaturen (450 - 500 °C) zu beobachten, wie am Beispiel von Me_3Sb (TMSb) gezeigt werden konnte.^[121] Die Bildung resultiert aus der höheren Reaktivität des Et_4Sb_2 -Precursors, welcher bei deutlich niedrigeren Temperaturen verglichen mit dem TMSb zersetzt wird.^[119]

Die chemische Zusammensetzung der Nanodrähte wurde mittels EDX-Messungen bestimmt. In Abbildung 4.34 ist exemplarisch für alle GaSb-Proben das EDX-Spektrum der Probe SCZ107 aufgezeigt.

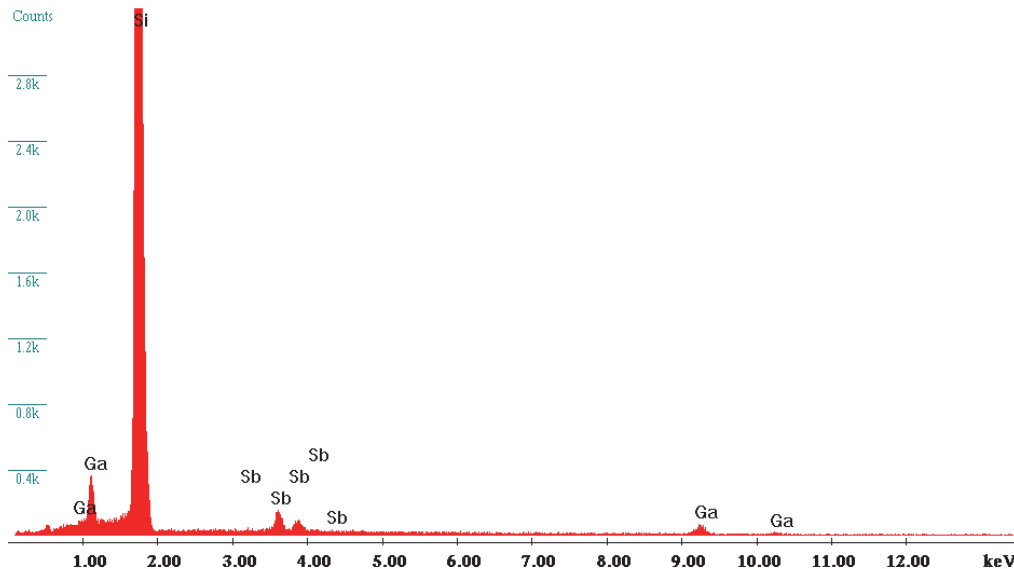


Abbildung 4.34: EDX-Spektrum gemessen von der Probe SCZ107 der GaSb-Nanodrähte gewachsen aus ${}^1\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2

Abbildung 4.34 stellt das Spektrum der GaSb-Nanodrähte dar. Die gemessenen EDX-Spektren zeigen Signale für Gallium bei 9.2 keV und 1.1 keV, sowie für Antimon im Bereich von 3.2 keV bis 4.5 keV. Bei den GaSb-Nanodrähten beträgt das Verhältnis von Ga:Sb 2,4:1, was auf den hohen Ga-Gehalt in den großen Basispartikeln zurückzuführen ist.

Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Quantifizierungen der einzelnen Proben mit den jeweiligen At%-Werten der Elemente und dem Verhältnis von Ga:Sb dargestellt.

Abbildung	At% Ga	At% Sb	Verhältnis Ga:Sb
4.21 A	70.44	29.56	2.4
B	70.65	29.35	2.4

Tabelle 4.3: EDX-Quantifizierung der dargestellten Abscheidungen von ${}^1\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2

Die EDX-Messungen und deren Quantifizierung sind schwierig, da die GaSb-Nanodrähte recht kurz und sehr dünn sind. Bei den Messungen des GaSb-Nanodrahtes wird immer die mit Ga angereicherte Basis mitgemessen. Dies verursacht die hohen Ga-Atomprozente bei der Quantifizierung. Durch die gebundenen Sauerstoffatome in der Si(100)-Schicht bildet sich

auch in geringen Anteilen das energetisch begünstigte Ga_2O_3 was ebenso zu einer Erhöhung der Ga-Atomprozentage beiträgt.

Wachstumsmechanismus

Für das selbstlimitierende Wachstum der GaSb-Nanodrähte liegt folgender Mechanismus zu Grunde. Die Sb-Atome diffundieren in das auf dem Si-Substrat vorhandene flüssige Ga, in dem sie dann gelöst werden und sich eine GaSb-Legierung bildet, die flüssig bleibt. Der Tropfen nimmt dabei im Durchmesser zu. Wenn nun eine kritische Konzentration, eine Übersättigung in der flüssigen Ga-Phase mit GaSb, erreicht ist, wächst der Nanodraht an der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase aus dem mit GaSb angereicherten Ga-Tropfen heraus und bildet den GaSb-Nanodraht. Die restliche flüssige Ga-Phase dient weiter als Lösemittel für die Sb-Atome. Durch eine weitere kontinuierliche Diffusion von Sb-Atomen in den Ga-Tropfen zur Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase kommt es zur weiteren Auskristallisation von GaSb. Dieser Vorgang benötigt weniger Energie als die Bildung neuer Nukleationskeime in der flüssigen Phase, so dass weitere Nukleationen unterdrückt werden. Der wachsende GaSb-Nanodraht trägt dabei den Ga-Tropfen an der Spitze. Im Verlauf des Wachstums wird dieser Ga-Tropfen immer kleiner, bis sich kein Ga mehr an der Spitze befindet.^[119] Dies wird durch TEM-Studien bestätigt, da kein elementares Ga an der GaSb-Nanodrahtspitze festgestellt werden konnte. Der Verbrauch des Ga-Tropfens beendet das Wachstum und limitiert die Länge des Nanodrahts. Analoge Tendenzen wurden auch von anderen Gruppen festgestellt.^[122]

4.5.2.3 Au-katalysierte simultane Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$

Nachdem das Ga-katalysierte GaSb-Nanodrahtwachstum mittels MOCVD-Prozess erfolgreich demonstriert wurde, wurde im nächsten Schritt als katalytisch-aktives Metall Au gewählt. Au bietet einige Vorteile, da es chemisch inert und oxidationsunempfindlich ist. Zudem sind viele Metalle (u.a. Ga) in Au löslich (Legierungsbildung), während die Halbmetalle (As, Sb) nur zu einem geringen prozentualen Anteil in Au löslich sind. Wie im Phasendiagramm (Abbildung 2.19) gezeigt wurde, besitzt das Au-Ga-System einige charakteristische eutektische Punkte, oberhalb derer eine flüssige Legierung vorliegt, die für das GaSb-Nanodrahtwachstum verwendet werden kann. Die eutektische Temperatur von Au-Si liegt bei 359 °C und ist gegenüber den hohen Schmelzpunkten von Au mit 1063 °C und von Si mit 1412 °C gering, wodurch geringere Abscheidetemperaturen zu realisieren sind.^[123]

Deshalb kann Au aufgrund der genannten Eigenschaften für die Darstellung von 1D-Nanostrukturen eingesetzt werden. Als Beispiel ist die Herstellung von GaAs-/GaSb-Nanodrähten durch den MOVPE-Prozess zu nennen.^[58] Eine Charakterisierung der GaAs-/GaSb-Nanodrähte durch TEM-Aufnahmen zeigte, dass der Au-Tropfen beim Wachstum eine Legierung bildet (AuGa , AuGa_2) und an der Spitze des Nanodrahts verbleibt.^[124] Bei einer Temperatur höher als der eutektische Punkt für das Si-Au-System liegt Au flüssig auf Si(100) vor.

Bei den MOCVD-Versuchen wurden im ersten Schritt auf die gereinigten und vorbehandelten Si(100)-Substrate unterschiedliche Au-Schichten mit einer Schichtdicke von 1 nm, 2,5 nm und 5 nm gesputtert. Anschließend wurden die Si(100)-Substrate in den CVD-Reaktor eingebracht, auf die entsprechende Temperatur geheizt und 15 min gewartet, damit sich die Au-Nanotropfen bilden konnten. Dann wurden die beiden Precursoren parallel in den Reaktor eingeleitet und die Abscheidung gestartet. Die Precursoren wurden gekühlt, um den Massenfluss gering zu halten (${}^i\text{Bu}_3\text{Ga}$, $-25\text{ }^\circ\text{C}$; ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$, $-40\text{ }^\circ\text{C}$) und ein molares Verhältnis von ungefähr 1:1 zu gewährleisten. Diese Bedingungen waren bei allen Abscheideversuchen konstant. Abbildung 4.35 zeigt die resultierenden Abscheidungen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Abscheidedauer von 1 h.

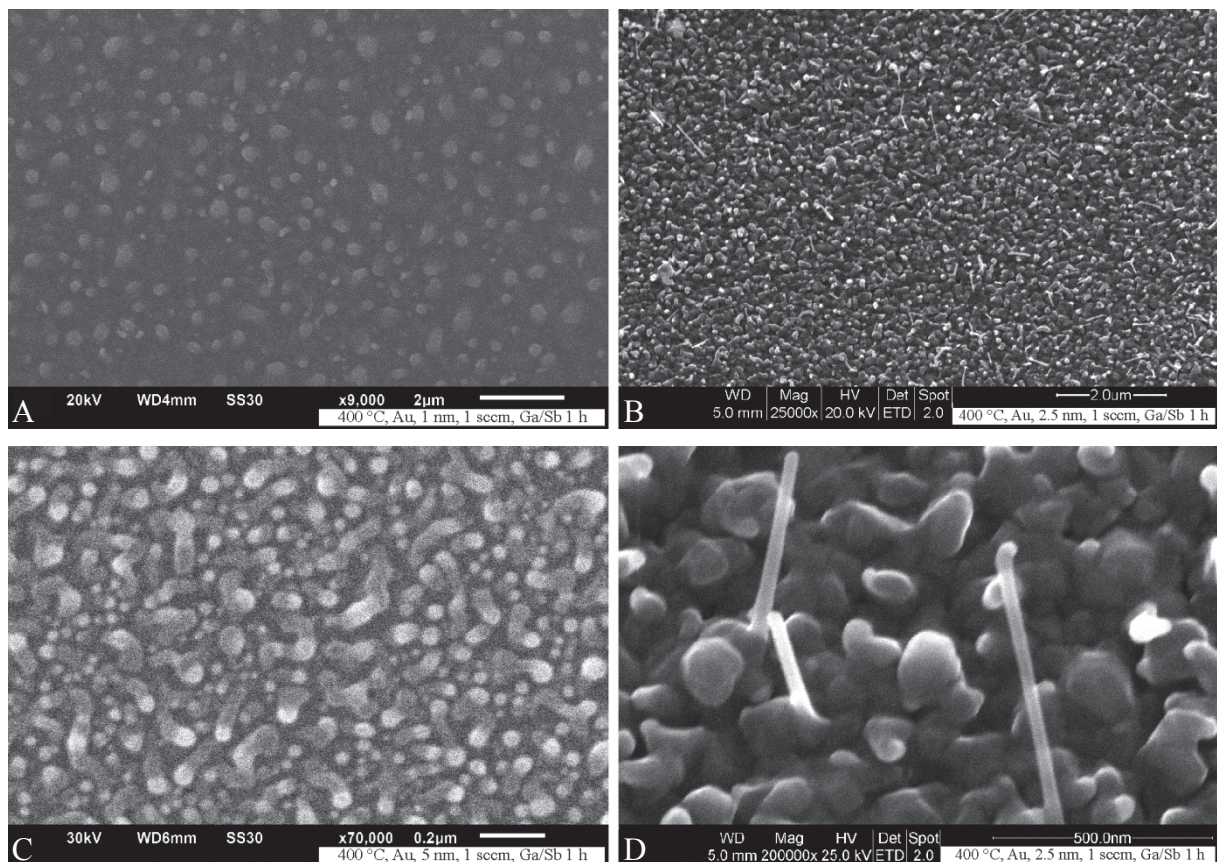


Abbildung 4.35: Au-Schichten A) 1 nm, B) 2,5 nm und C) 5 nm und D) einige GaSb-Nanodrähte bei 200000facher Vergrößerung

Bei den aus einer Au-Schicht von 1 nm resultierenden erzeugten Au-Nanotropfen entstehen keine GaSb-Nanodrähte (Abbildung 4.35 A). Stattdessen findet nur ein flächiges Filmwachstum mit einigen dicken GaSb-Inseln statt. Die Au-Tropfen werden komplett von der Schicht überdeckt und können nicht mehr nachgewiesen werden.

Bei der 2,5 nm Schicht Au und den daraus entstandenen Tropfen haben sich GaSb-Nanodrähte gebildet, deren Durchmesser ungefähr dem Durchmesser der Au-Partikel an der Spitze entspricht. Die GaSb-Nanodrähte haben einen Durchmesser von ca. 40 nm und eine Länge bis zu 820 nm (Abbildung 4.35 D).

Bei der 5 nm Au-Schicht entstehen keine GaSb-Nanodrähte. Durch den zunehmenden Au-Tropfendurchmesser (Abbildung 4.35 C) bilden sich säulenartige breite GaSb-Strukturen mit dickem Au-Ga-Kopf am Ende. Durch die größeren Au-Tropfen und der zusätzlichen Absättigung mit Ga-Atomen wachsen die AuGa-Tropfen im Volumen stark an. Für das gleichmäßige GaSb-Wachstum sind nicht genügend Sb-Atome vorhanden, was die Ausbildung von Ga angereicherten GaSb-Strukturen unterstützt.

Das katalytische Partikel (AuGa , AuGa_2) kristallisiert beim Abkühlen an der GaSb-Nanodrahtspitze aus, was das Vorliegen eines VLS-Mechanismus unterstützt. Au besitzt mehr Elektronen und erscheint durch höhere Aufladungseffekte in Abbildung 4.35 D als heller Punkt am Ende des GaSb-Nanodrahts. Das Ga diffundiert in das Au-Partikel unter Bildung einer Legierung, wogegen Sb in Au nur zu einem sehr geringem prozentualen Teil löslich ist. Dies wurde auch bei anderen Systemen (z.B. As) mit einer Au-Ga-Legierung beobachtet, bei denen kein As nach dem Abkühlen im Au-Partikel zu finden war.^[125] Die Au-Ga Legierung bildet sich nur während der Wachstumsphase. Sie kann sowohl bei höheren Temperaturen flüssig sein oder aus einem Mischkristall von Au-Ga bestehen, welcher bis zu einer kritischen Temperatur von bis zu 491 °C besteht. Das katalytische Partikel beginnt zu schmelzen, wenn der Ga-Gehalt einen kritischen und temperaturabhängigen Wert übersteigt. Diese katalytischen Partikel, bestehend aus der festen Phase (Mischkristall) oder der flüssigen Phase, unterstützen sowohl den VSS- als auch den VLS-Mechanismus.^[126]

Zwischen den GaSb-Nanodrähten ist ein starkes Filmwachstum zu beobachten, was auf den Einfluss der Substrattemperatur zurückzuführen ist. Die Temperatur ist bei diesen Abscheidungen vermutlich schon zu hoch, was das Filmwachstum für GaSb begünstigt. Aufgrund des eutektischen Punktes von Au-Si bei 393 °C wurden die Abscheidungen nur bei

400°C und mehr durchgeführt, da es sonst nicht zur Au-Tropfenbildung auf dem Si-Substrat kommt.

Als beste Bedingungen für die Darstellung von GaSb-Nanodrähten erweisen sich demnach Au-Schichtdicken von 2,5 nm, eine Abscheidetemperatur von 400 °C und eine Abscheidedauer GaSb von 1 h.

Um eine Verbesserung der GaSb-Nanodrähte zu erreichen bzw. den zeitlichen Einfluss zu untersuchen, wurde die Abscheidedauer der beiden Precursoren verlängert. Die GaSb-Abscheidungen wurde von 1 h auf 3 h Abscheidedauer ausgedehnt (Abbildung 4.36).

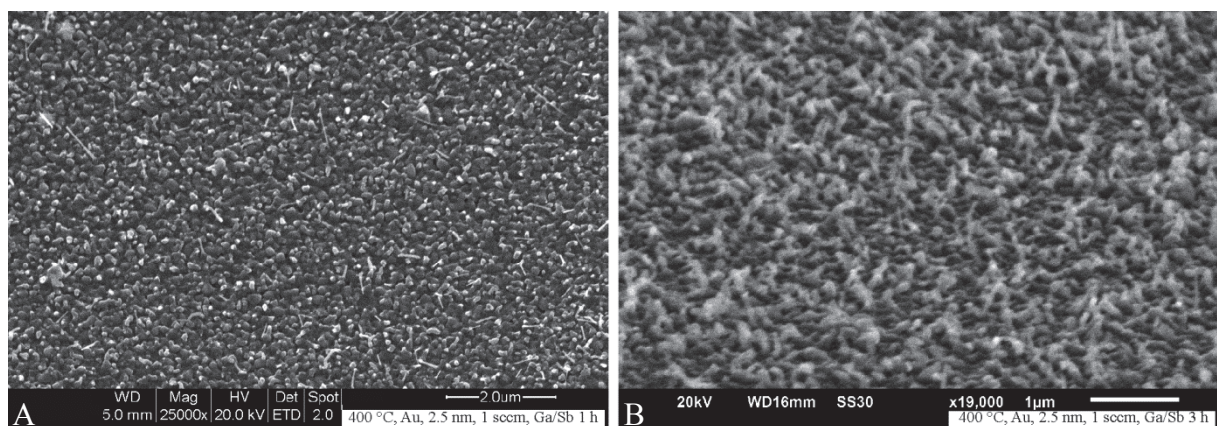


Abbildung 4.36: GaSb-Abscheidung bei einer Au-Schicht von 2,5 nm und einer Abscheidedauer von A) 1 h, B) 3 h auf Si(100) bei 400 °C

Die zunehmende Abscheidedauer zeigt keinen positiven Einfluss auf das GaSb-Nanodrahtwachstum. Bei einer Zeit von 3 h sind zwar vereinzelt dünne GaSb-Nanodrähte auf der Substratoberfläche zu erkennen, allerdings zeigt diese GaSb-Oberfläche auch eine Vielzahl von kleinen kegelförmigen GaSb-Strukturen. Die vereinzelt, dünnen GaSb-Nanodrähte sind im Durchmesser recht ähnlich und haben eine Länge von bis zu ca. 700 nm, was sich mit den beobachteten Längen bei 1 h Abscheidedauer gleicht. Die GaSb-Kegel weisen einen recht großen Durchmesser an der Basis auf und wachsen von dort aus der Schicht heraus. Auch hier ist die gesamte Substratoberfläche durch das Filmwachstum mit GaSb belegt. Es ist zu erwarten, dass im Idealfall mit Zunahme der Abscheidedauer die GaSb-Nanodrähte länger werden sollten.

Da das Inselwachstum möglicherweise aus der schlechten Oberflächendiffusion resultiert, wurden die Abscheidetemperaturen erhöht, um die Mobilität der Ga- und Sb-Atome zu erhöhen. Die Abscheideversuche sind in einem Temperaturbereich von 500 - 550 °C und

einer Abscheidedauer von 1 h durchgeführt worden. Alle anderen Parameter (Precursorfluss, Au-Partikelgröße) wurden nicht verändert. In Abbildung 4.37 sind die Abscheideversuche bei den Temperaturen von 500 °C, 510 °C, 520 °C und 550 °C auf den mit Au belegten Si(100)-Wafern gezeigt.

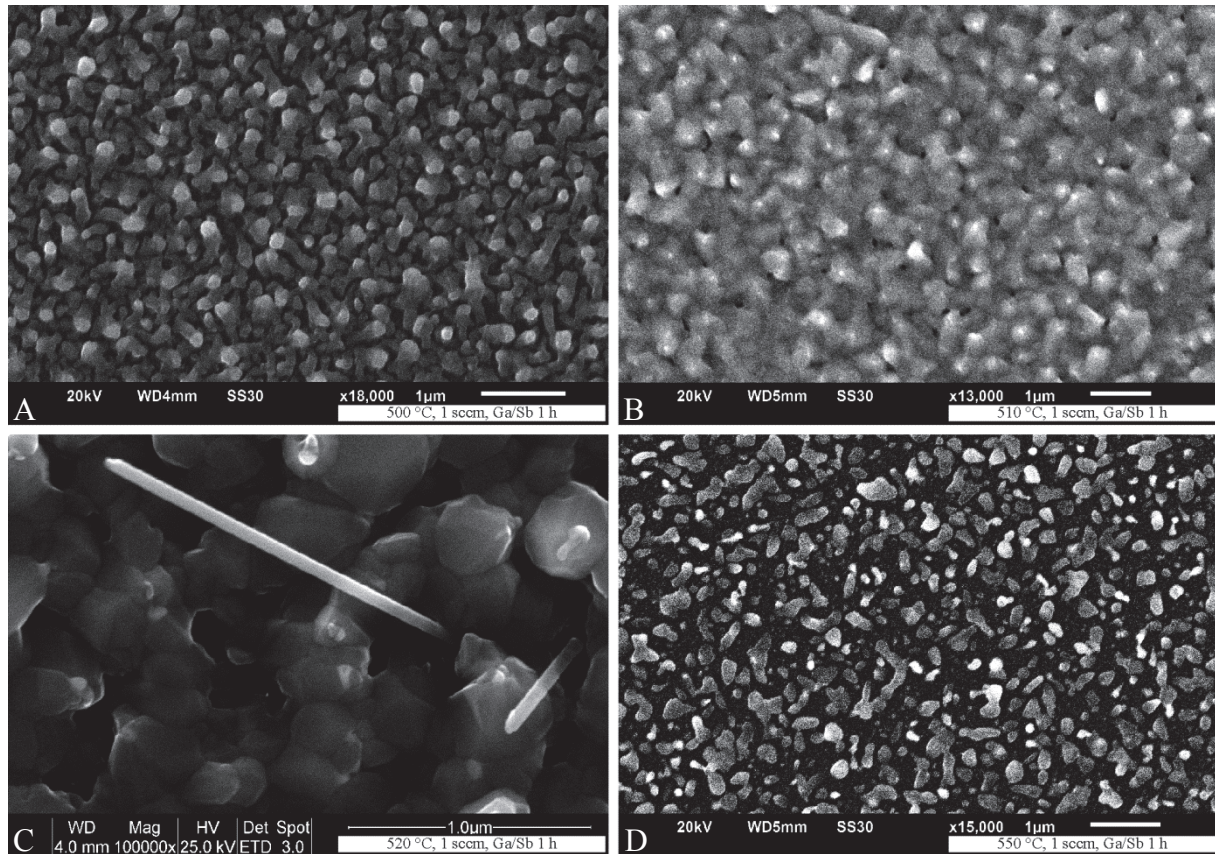


Abbildung 4.37: GaSb-Abscheidungen mit Au-Nanotropfen auf einem Si(100)-Substrat bei einer Temperatur von A) 500 °C, B) 510 °C, C) 520 °C und D) 550 °C und einer Abscheidezeit von 1 h

Wie Abbildung 4.37 A zeigt, nimmt auch bei einer Temperaturerhöhung auf 500 °C das flächige Wachstum von GaSb nicht ab. Die Oberflächenbelegung ist genauso ausgeprägt wie bei den Abscheidungen bei 400 °C. Es bilden sich bei 500 °C GaSb-Stümpfe, welche einen großen Durchmesser an der Basis haben, aber nicht zum GaSb-Nanodraht weiterwachsen. Dies bedeutet, dass die Atome auf die Substratoberfläche auftreffen und genau an dieser Stelle dann in das GaSb eingebaut werden. Es findet auch hier keine Oberflächendiffusion mehr statt, sobald die Atome auf die mit Au belegte Si(100)-Oberfläche treffen. Des Weiteren wird ein Schichtwachstum von GaSb beobachtet (Abbildung 4.37 B und C), wobei sich an den Spitzen der GaSb-Inseln das Gold ansiedelt, welches in der REM-Aufnahme bedingt durch die höhere Elektronendichte als heller Punkt zu sehen ist. Ein GaSb-Nanodrahtwachstum konnte erst wieder bei einer Temperatur von 520 °C beobachtet werden. Die GaSb-

Nanodrähte sind homogen im Durchmesser und bestehen aus kristallinem GaSb. Die GaSb-Nanodrähte weisen gegenüber den hergestellten GaSb-Nanodrähten bei einer Temperatur von 400 °C (Abbildung 4.35 D) einen größeren Durchmesser auf und sind zudem auch länger (1300 nm). Die Flächenaufnahme in Abbildung 4.38 repräsentiert einen Ausschnitt von der GaSb-Substratoberfläche, auf der vereinzelt GaSb-Nanodrähte zu erkennen sind.

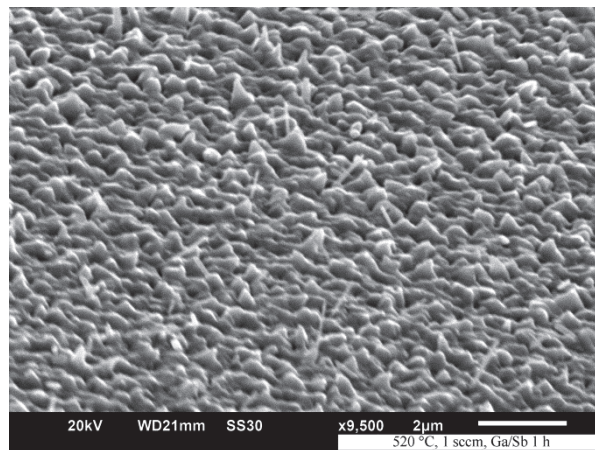


Abbildung 4.38: Ausschnitt der Substratoberfläche mit GaSb-Nanodrähten bei 9500facher Vergrößerung

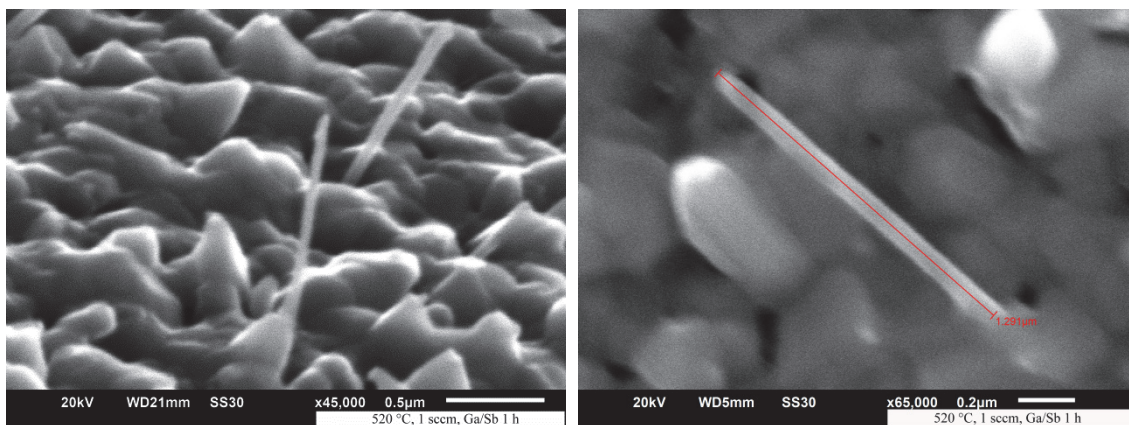


Abbildung 4.39: Oberflächenvergrößerung des GaSb-Nanodrahts auf der Substratoberfläche mit 45000facher Vergrößerung und einer Länge des Drahtes von 1.291µm

Abbildung 4.39 stellt die Schicht vergrößert dar. Man erkennt deutlich die GaSb-Kegel, die aus der GaSb-Schicht herauswachsen. Das Wachstum der GaSb-Nanodrähte beginnt dabei aus der Spitze des GaSb-Kegels, wo sich das katalytische Partikel befand. Am Ende des GaSb-Nanodrahts verjüngt sich die Spitze, an der Seite ist ein Tropfen erkennbar. Dies kann, wie oben erwähnt wurde, durch das Abrutschen des katalytischen Partikels verursacht werden.

Diese Nanodrahtbildung aus einer breiten Basis findet auch bei GaAs mit Au als katalytisches Partikel bei höheren Temperaturen ($> 500\text{ °C}$) statt.^[127,128] Bei einer weiteren Temperaturzunahme ist dieser Effekt gegenläufig und es kommt zur Precursordesorption von der Substratoberfläche, wodurch die Belegungsdichte deutlich abnimmt. Auf der Substratoberfläche bilden sich großflächige, aus GaSb bestehende Gebiete, die allerdings sehr wenig Sb enthalten. Eine Temperatur von 550 °C und höher ist ungeeignet für das Nanodrahtwachstum, da sich die Abscheidebedingungen allgemein denen annähern, die dem Wachstum von dünnen GaSb-Filmen entsprechen.^[67,113,129]

Um die Oberflächendiffusion der Ga- und Sb-Atome zu erhöhen sowie die Mobilität zu verbessern, wurde das Substratmaterial variiert und Substrate mit ähnlichen Gitterkonstanten zu GaSb eingesetzt. Diese Substrate haben bezogen auf GaSb ein „lattice-match“, was durch die jeweiligen Gitterkonstanten der Substrate zum GaSb bestimmt wird. Die Gitterkonstanten betragen für GaSb 6.09 Å , für InAs 6.05 Å , für GaAs 5.65 Å und für InP 5.87 Å .^[10] Als Substrate wurden InAs(111), InP(100) und GaAs(100) bei einer Temperatur von 520 °C und einer Abscheidedauer von 1 h und 3 h eingesetzt (Abbildung 4.40).

In Abbildung 4.40 C-H ist erkennbar, dass die Substrate InAs(111), GaAs(100) und InP(100) flächig mit GaSb auf der Substratoberfläche belegt sind. Dies war auch beim Si(100) (Abbildung 4.40 A+B) zu beobachten. Eine GaSb-Nanodrahtbildung konnte aber bei allen getesteten Substraten festgestellt werden. In Abbildung 4.40 C (InAs(111)-Substrat) ist ein säulenartiges GaSb-Wachstum erkennbar. Bei den GaSb-Nanodrähten sind scharfe Kanten zu erkennen, was auf ein Wachstum mit Ausbildung von Facetten deuten lässt. Dieses laterale Überwachsen an den Seitenfacetten wurde auch bei InSb auf einem InAs-Substrat mit Ag als katalytisches Partikel beobachtet. Ebenso tritt bei dem System auch ein parasitäres flächiges Wachstum auf, was zu einer Schicht zwischen den Nanodrähten führt.^[63]

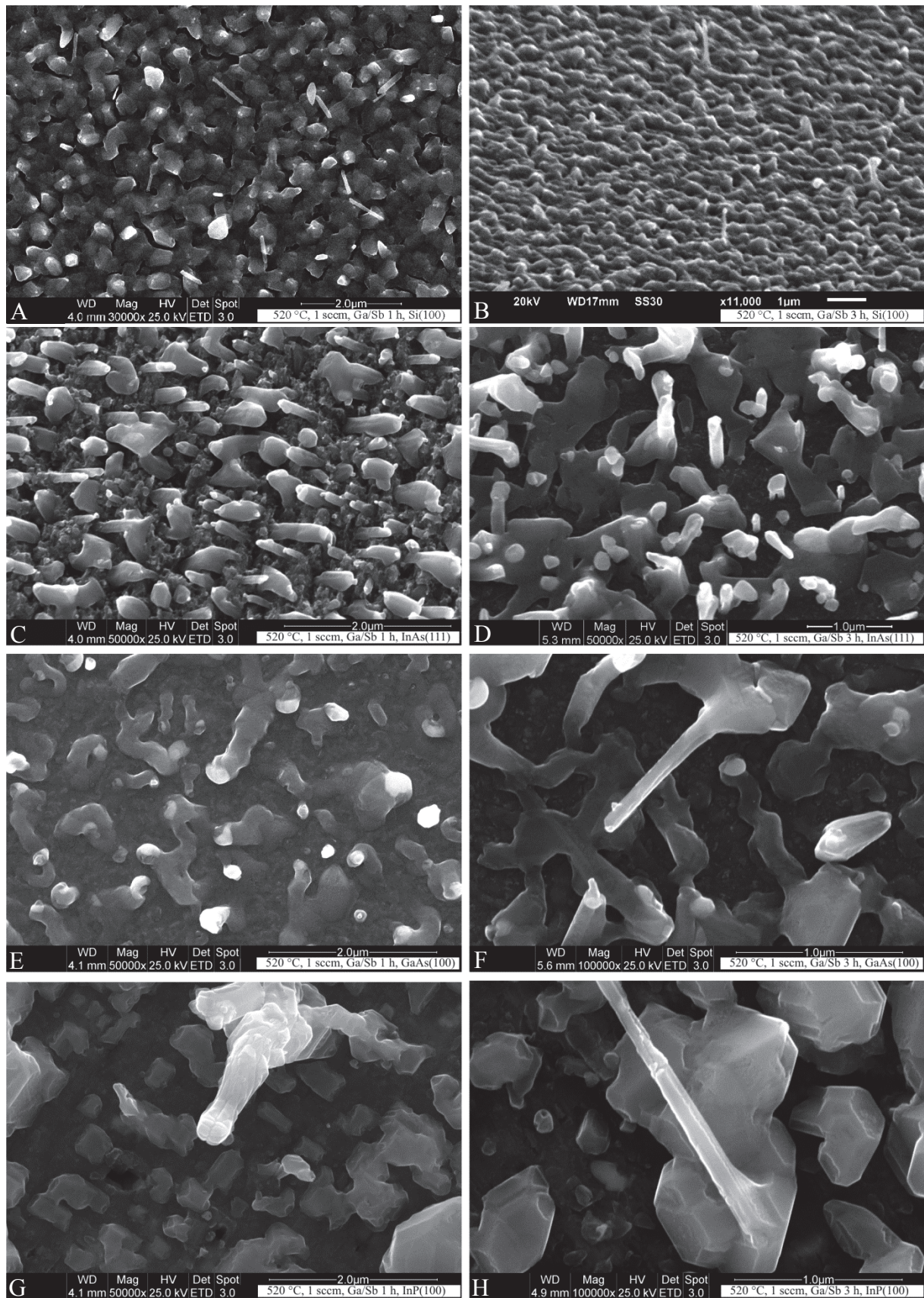


Abbildung 4.40: GaSb-Abscheidungen auf Si(100) A+B, InAs(111) C+D, GaAs(100) E+F und InP(100) G+H bei 520 °C jeweils für eine Abscheidedauer von 1 h und 3 h

Die Abscheidung von GaSb auf dem GaAs(100)-Substrat (Abbildung 4.40 E+F) liefert nach einer Abscheidedauer von 1 h nur ein flächiges GaSb-Wachstum, was sich bei einer Zeitzunahme von 1 h auf 3 h Abscheidedauer bedingt verändert. Hier sind GaSb-Nanodrähte zu erkennen, welche ziemlich lang sind, aber keinen einheitlichen Durchmesser besitzen. Auch sind diese Nanodrähte teilweise abgknickt. Dieses Abknicken (kinking) resultiert aus der Inselbildung auf der Grenzfläche zwischen katalytischem Partikel und Nanodraht nach dem Volmer-Weber-Mechanismus. Tritt dies eher in Kraft als das Schichtwachstum (*Frank-van der Merwe-Wachstum*) kommt es zum Abknicken der Drähte. Auch eine Zusammensetzungsänderung des katalytischen Tropfens kann dies in Kraft setzen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich der angereicherte Tropfen um den Nanodraht wickelt und sich dadurch um den Nanodraht bewegt.^[130]

Die Abscheidung von GaSb auf InP(100) (Abbildung 4.40 H) brachte nach einer Stunde flächig GaSb-Kristallite und vereinzelt GaSb-Nanodrähte mit einer säulenartigen Struktur. Die GaSb-Nanodrähte weisen flächige Seiten (Facetten) mit scharfen Kanten auf. Der GaSb-Nanodraht wird zur Spitze hin dünner. Dies könnte durch Kristallfehler oder kurzzeitig fehlenden Massenfluss verursacht worden sein. Bei der Abscheidung auf InP findet infolge des Inselwachstums wieder eine hohe Belegungsdichte mit der Bildung von kristallinem GaSb statt, was deutlich an den GaSb-Kristalliten zu sehen ist.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass eine wesentliche Mobilitätsverbesserung durch die eingesetzten Substrate nicht erzielt werden konnte. Ebenso verschlechtert sich mit Zunahme der Abscheidedauer von 1 h auf 3 h auch das GaSb-Nanodrahtwachstum. Dennoch kam es bei allen Substraten zu einem GaSb-Nanodrahtwachstum. Die GaSb-Nanodrähte haben keinen homogenen Durchmesser und sind recht kurz. Die GaSb-Schichtbildung konnte nicht weiter minimiert werden. In Zukunft sollten noch weitere Substrate wie InSb und GaSb als Wafer verwendet werden bzw. Substrate mit einem großen lattice-mismatch gegenüber GaSb. Ein konstantes V-III-Elementverhältnis von Eins ist für die GaSb-Nanodrahtherstellung wichtig und sollte während der Abscheidung nicht zu stark schwanken. Der Temperaturbereich um die 500 °C eignet sich gut für die Herstellung von homogenen, recht langen GaSb-Nanodrähten. Auch sollten hier noch weitere Ga- und Sb-Precursoren mit schwächeren M-C-Bindungsverhältnissen verwendet werden.

4.5.2.4 Au-katalysierte Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ und $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$

Um den Einfluss des V-III-Elementverhältnisses zu erforschen, wurden Abscheidungen zur GaSb-Nanodrahtherstellung mit Single-Source-Precursoren durchgeführt. In den Abscheidestudien von Au mit dem Addukt ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ und dem Heterozyklus $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ wurde ebenfalls untersucht, ob zur Herstellung von GaSb-Nanodrähten auch der Cold-Wall-Reaktor geeignet ist. Dieser ist speziell für den Einsatz von festen Precursoren entwickelt worden. Beide Precursoren haben ein Ga:Sb-Verhältnis von 1:1. In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Precursor ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ durch Pyrolyse in geschlossenen Glasampullen bei einer Temperatur von 250 - 450 °C zur Whiskerbildung neigt.^[61] Durch den Precursor $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ konnten kristalline GaSb-Schichten (Sphalerit-Typ) bei einer Temperatur von 350 - 550 °C in einem HV-MOCVD-Reaktor abgeschieden werden.^[131] Diese Precursoren weisen schwächere M-C-Bindungsenergien auf als die der Trialkylprecursoren der Gruppen III und V, was geringere Abscheidetemperaturen erlaubt.

Die festen Precursoren sind weniger empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, haben aber einen geringen Dampfdruck, was für hochschmelzende Feststoffe im Gegensatz zu den flüssigen Organometallverbindungen üblich ist.^[43] Daher eignen sich diese Precursoren als potentielle Verbindungen für die Synthese von GaSb-Nanodrähten durch die Verwendung von katalytisch agierenden Au-Nanotropfen.

Die Substrate wurden mit einer 2,5 nm Au-Schicht belegt und in den Feststoffreaktor eingebracht. Das Substrat wurde für die beiden Precursoren auf die entsprechende Abscheidetemperatur (400 °C und 550 °C) aufgeheizt und anschließend 15 min gewartet, um die Au-Tropfen zu bilden. Dann wurde die Abscheidung gestartet. Der BN-Substrathalter wurde für alle Versuche auf einen Winkel von 10 ° eingestellt, damit der Ausgang der Heizpatrone mittig auf das Substrat gerichtet ist. Der Abstand vom Ausgang der Heizpatronen für die Probe zum BN-Heizer betrug ca. 8 cm. Die Temperatur zum Verdampfen der Feststoffe liegt über 100 °C, um eine Sublimation der Feststoffe bei einem Vakuum von 10^{-6} mbar zu gewährleisten. Die Sublimationstemperatur von $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ beträgt 125 °C bei 10^{-5} mbar.^[131] Die Sublimationstemperatur von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ liegt zwischen 60 - 80 °C bei 10^{-2} mbar.^[132] In Abbildung 4.41 A-D sind die GaSb-Abscheidungen aus dem Addukt ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ bei einer Temperatur von 550 °C auf verschiedenen Substraten gezeigt.

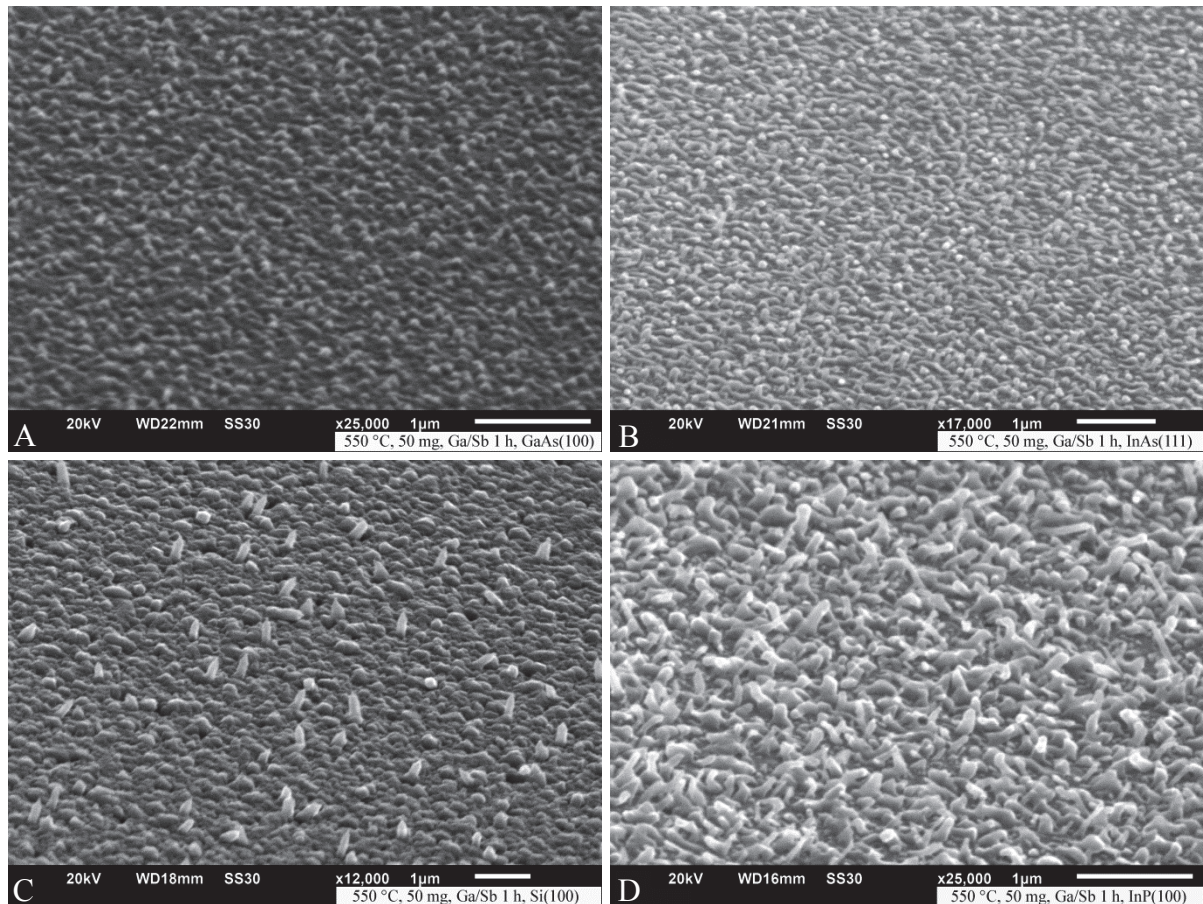


Abbildung 4.41: GaSb-Abscheidungen von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ mit 50 mg Feststoff auf A) GaAs(100), B) InAs(111), C) Si(100) und D) InP(100) bei 550 °C und einer Abscheidedauer von 1 h

Auch bei den GaSb-Abscheidungen im Feststoffreaktor entsteht ein flächiges GaSb-Wachstum mit einer hohen Belegungsdichte. Erneut findet keine Mobilitätserhöhung der Atome durch die höhere Temperatur an der Oberfläche der verschiedenen Substrate statt. In Abbildung 4.41 B + C haben sich auf der Schicht GaSb-Kegel gebildet, was auch bei den Abscheidungen mit den flüssigen Precursoren beobachtet wurde (siehe Abbildung 4.40). In Abbildung 4.41 A ragen jedoch GaSb-Nanodrähte aus der Schicht hervor, welche ein-dimensional nach oben wachsen. Diese GaSb-Nanodrähte haben eine Stiftform und laufen nach oben hin spitz zusammen. Zudem befindet sich dort Au als Katalysatorpartikel in Form der Legierung AuGa_2 . Die GaSb-Nanodrähte haben einen Durchmesser von ca. 130 nm sowie eine Länge von ca. 350 nm und sind über die gesamte Substratoberfläche verteilt. In Abbildung 4.41 D zeigen sich GaSb-Nanodrähte, welche recht kurz sind und einen breiten Durchmesser haben.

Bei InAs(111) und GaAs(100) findet eine komplette Belegung mit GaSb ohne eine erkennbare Nanodrahtbildung statt, allerdings mit sehr kleinen GaSb-Stümpfen auf der

Oberfläche. Bei der Verwendung von InP(100) als Substrat (Abbildung 4.41 D) ist wieder ein GaSb-Nanodrahtwachstum festzustellen, was bedeutet, dass sich mit diesem Precursor ebenfalls GaSb-Nanodrähte wie bei den Einkomponentenprecursoren abscheiden lassen.

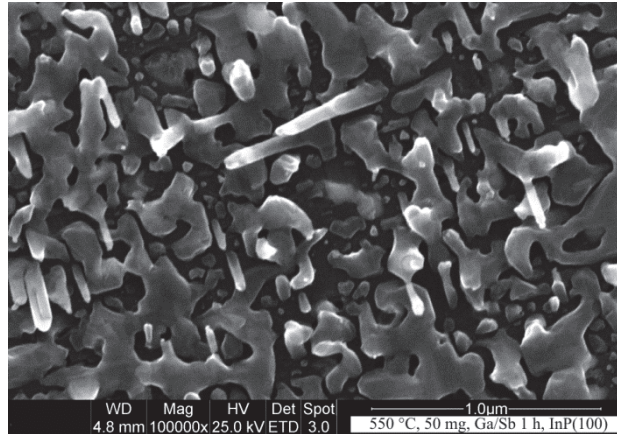


Abbildung 4.42: GaSb-Nanodrähte auf InP(100) mit einer 100000fachen Vergrößerung

Abbildung 4.42 zeigt, dass die GaSb-Nanodrähte einen unterschiedlichen Nanodrahtdurchmesser aufweisen und vereinzelt direkt aus dem Tropfen an der Substratoberfläche wachsen. Die Abstände zwischen den einzelnen GaSb-Gebieten untereinander sind bedingt durch eine geringere Belegungsichte größer geworden, da der Untergrund des InP(100) durchscheint. Das Wachstumsbild gleicht sich mit den Abscheidungen auf InAs(111) bei den flüssigen Precursoren (Abbildung 4.40) durch Au als katalytisches Partikel bei einer Temperatur von 520 °C.

Die Abscheidungen mit dem Heterozyklus $[\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ wurden ebenfalls auf Si(100), InAs(111), GaAs(100) und InP(100) durchgeführt (Abbildung 4.43). Die Abscheidetemperatur betrug 400 °C, da frühere CVD-Versuche gezeigt haben, dass ab dieser Temperatur GaSb-Filme wachsen.^[131] Bei diesen Au-katalysierten Abscheideversuchen auf Si(100) kommt es zum GaSb-Nanodrahtwachstum. Deutlich erkennbar wachsen die GaSb-Nanodrähte aus dem mit GaSb belegten Si(100)-Substrat heraus, wobei sie nach oben zur Spitze hin schmaler werden und konisch zusammenlaufen (Abbildung 4.43 A).

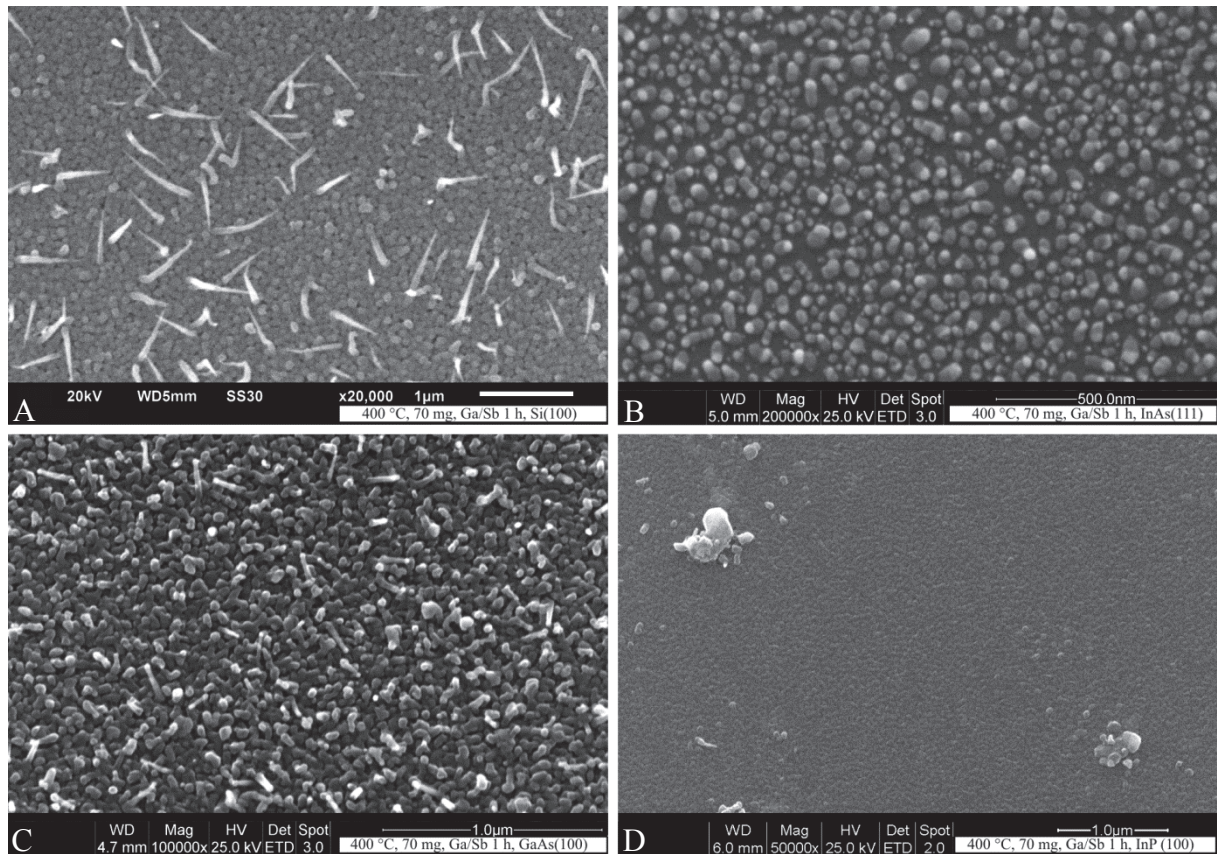


Abbildung 4.43: GaSb-Abscheidungen von $[\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ mit 70 mg Feststoff auf A) Si(100), B) InAs(111), C) GaAs(100) und D) InP(100) bei 400 °C und einer Abscheidedauer von 1 h

In Abbildung 4.44 sind diese Nanodrähte noch einmal mit einem Kippwinkel von 35 ° vergrößert dargestellt.

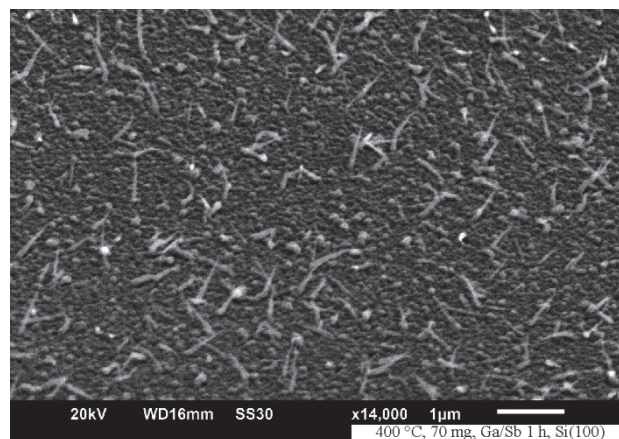


Abbildung 4.44: GaSb-Nanodrähte bei einer 14000fachen Vergrößerung und einem Kippwinkel von 35 °

Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Nanodrähte durch das selbstkatalysierende Wachstum entstanden sind. Das Au lässt sich an den Drähten nicht detektieren, da sie extrem dünn sind und die GaSb-Schicht bei EDX-Messungen mit detektiert wird. Diese

Nanodrähte haben die gleiche Struktur wie die GaSb-Nanodrähte, welche mit den flüssigen Precursoren gebildet wurden (siehe Abbildung 4.25). Diese konische Form tritt auch bei den GaSb-Whiskern auf, welche in der geschlossenen Glasampulle aus dem Addukt ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ hergestellt wurden.^[61]

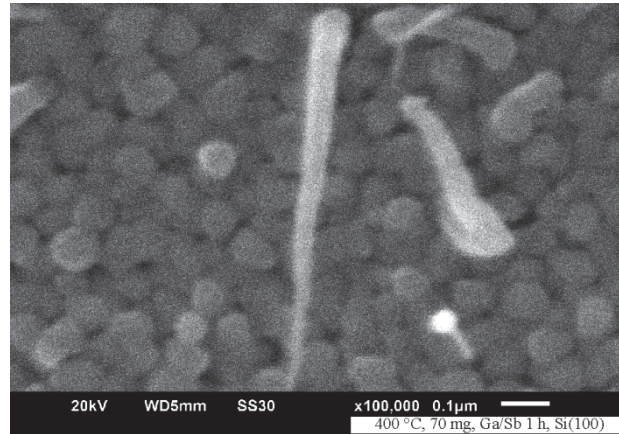


Abbildung 4.45: GaSb-Nanodrähte bei einer 100000fachen Vergrößerung

Bei dem InAs(111)- und dem InP(100)-Wafern ist kein Nanodrahtwachstum zu erkennen. Bei InAs(111) entstehen kleine flächige GaSb-Bereiche und bei InP(100) nur vereinzelt einige GaSb-Berge. Bei der GaSb-Abscheidung auf dem GaAs(100)-Substrat bilden sich verstreut einige GaSb-Nanodrähte, hauptsächlich aber nur GaSb-Stümpfe. Diese wachsen wieder aus der dicht mit GaSb belegten Schicht heraus. In Abbildung 4.46 ist das Substrat vergrößert dargestellt.

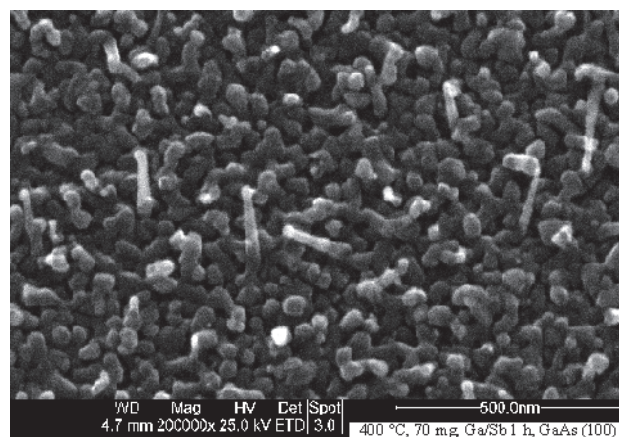


Abbildung 4.46: GaSb-Nanodrähte bei einer 200000fachen Vergrößerung

Die GaSb-Nanodrähte weisen einen annähernd gleichen Durchmesser auf. An der Spitze befindet sich eine Kugel, welche auf Au-Ga als katalytisches Partikel schließen lässt. Abbildung 4.47 zeigt das EDX-Spektrum der abgeschiedenen GaSb-Nanodrähte an den Au-Nanotropfen.

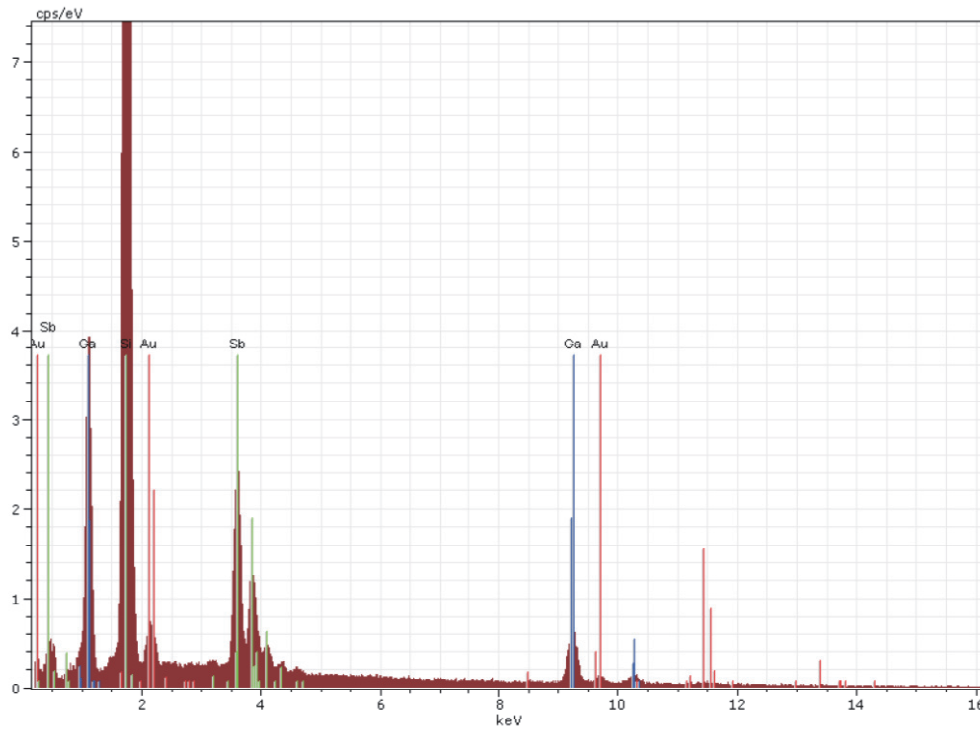


Abbildung 4.47: EDX-Spektrum der GaSb-Nanodrähte hergestellt mit Au als katalytisch wirksames Partikel

Das EDX-Spektrum zeigt wiederum die charakteristischen Signale für Ga (9.2 keV, 1.1 keV), Sb (3.2 keV bis 4.5 keV) und für Au (9.7 keV, 2.1 keV). Das Signal für Si (1.7 keV) stammt vom Substratwafer. In Tabelle 4.4 ist exemplarisch ein Überblick über einige Quantifizierungen der einzelnen durch Au katalysierten Proben mit den jeweiligen At%-Werten der Elemente und dem Verhältnis Ga:Sb dargestellt.

Abbildung	At% Ga	At% Sb	Verhältnis Ga:Sb
4.35 A	71.70	28.29	2.53
B	47.25	49.61	0.95
C	60.31	39.68	1.52
4.36 A	54.25	45.75	1.19
4.37 A	81.89	18.10	4.52
B	3.35	3.40	0.98
C	8.48	7.72	1.09
D	0.22	0.11	2.00
4.38 C	8.09	7.59	1.06
G	17.81	17.18	1.03
4.41 A	6.40	6.42	0.99
4.43 A	1.48	1.42	1.04

Tabelle 4.4: EDX-Quantifizierung einiger der dargestellten Abscheidungen von Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ sowie Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ und $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$

An den EDX-Messungen und deren Quantifizierung ist zu erkennen, dass es sich bei den Drähten um GaSb handelt. Die hohen Ga:Sb-Verhältnisse resultieren bei der Quantifizierung aus einer erhöhten Ga-Konzentration bedingt durch die Bildung von AuGa_2 . Die EDX-Messpunkte lagen bei den erhöhten Ga:Sb-Verhältnissen direkt mittig über der Basis.

Die Kristallinität der mit GaSb und Au belegten Substrate wurde durch XRD-Messungen untersucht. Die XRD-Messungen zeigen, dass es sich bei dem abgeschiedenen Material um kristallines kubisch-flächenzentriertes GaSb und kristallines kubisch-flächenzentriertes AuGa_2 (siehe Abbildung 4.48) handelt. Allerdings werden bei dieser Messung nicht nur die GaSb-Nanodrähte sondern auch der flächige GaSb-Film gemessen. Die Messungen wurden ebenfalls bei einem Winkel von 65° (2-Theta) beendet, um den starken Si-Reflex bei 69° auszublenden, da dieser ansonsten das ganze Röntgendiffraktogramm überlagert hätte. Die erhaltenen charakteristischen Reflexe für GaSb und AuGa_2 stimmen sehr gut mit dem Vergleichsdiagramm aus der Datenbank überein. Die Netzebenen von GaSb und AuGa_2 konnten eindeutig zugeordnet werden. Auch der Reflex für kubisch-raumzentriertes Si(100) bei 33° (siehe Abbildung 4.30) ist im Röntgendiffraktogramm enthalten. Die Auswertung erfolgte wiederum mit der DIFFRAC^{plus} Evaluation Software mit der Datenbankversion 9.0.133.

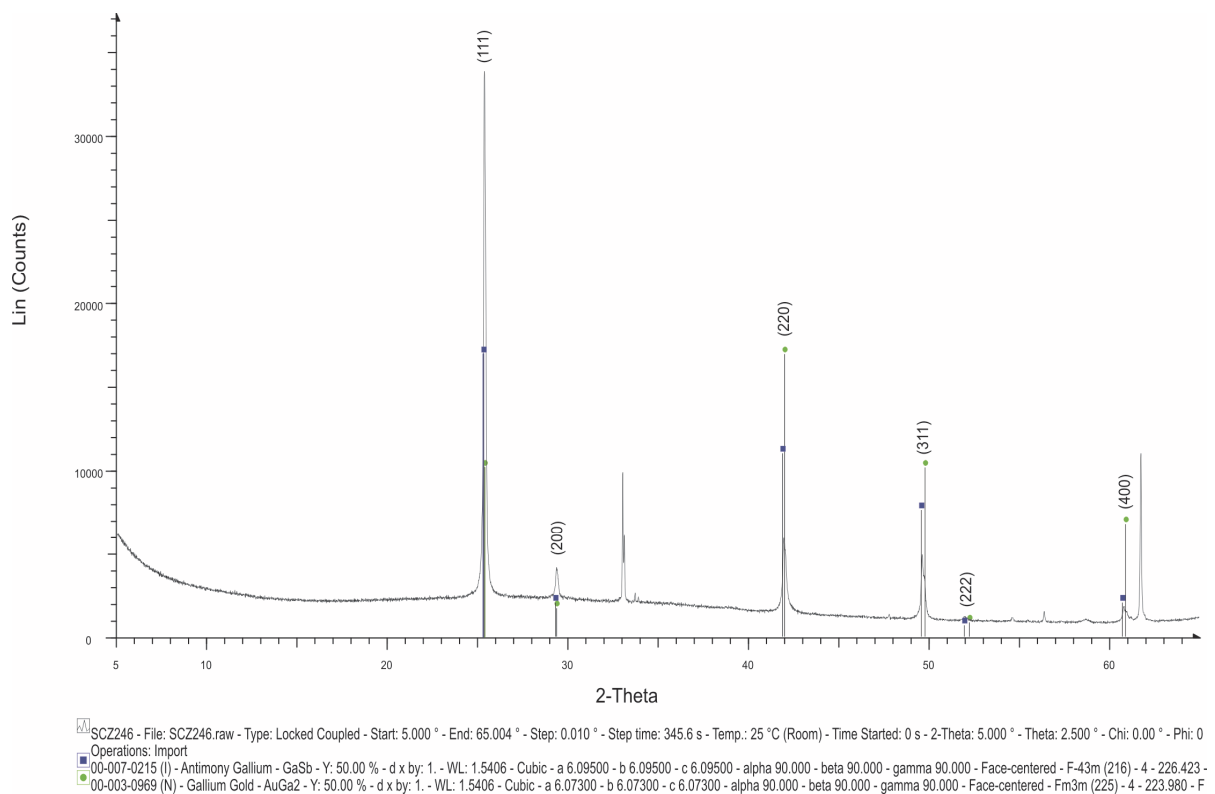


Abbildung 4.48: Röntgendiffraktogramm von GaSb bei 400°C abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat belegt mit katalytisch wirksamen Au-Tropfen

Für die Abscheidung von GaSb-Nanodrähten können die Single-Source-Precursoren verwendet werden. Dies konnte anhand der Abscheidungen durch Wachsen der GaSb-Nanodrähte auf den verschiedenen Substraten gezeigt werden. Das Ga:Sb-Verhältnis beträgt bei den Single-Source-Precursoren 1:1 und konnte mittels EDX-Messungen bestätigt werden. Diese Precursoren haben den Vorteil, dass bei tieferen Substrattemperaturen abgeschieden werden kann, da die Zersetzungstemperaturen relativ niedrig sind (250 °C und 350 °C). Allerdings findet bei diesen Precursoren ebenfalls ein flächiges Wachstum statt, was bislang nicht vermieden werden konnte. In Zukunft sollten weitere Single-Source-Precursoren untersucht und synthetisiert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde ein Cold-Wall-MOCVD-Reaktor entworfen und konstruiert (Abbildung 4.12), welcher für die Verwendung von flüssigen Precursoren mit einem geringen Dampfdruck geeignet ist. In der Mitte befindet sich der BN-Heizer mit dem Substrat. Durch die Anordnung der Quarzglasscheiben rechts und links auf dem BN-Heizer und der darüber liegenden Quarzglasscheibe ergibt sich ein rechteckiges Reaktorvolumen, welches so klein wie möglich gehalten wurde. Dies hat den Vorteil, dass während der Abscheidung der Precursorfluss direkt über das temperierte Substrat geleitet wird. Strömungseinflüsse (Verwirbelungen) am Reaktoreingang sind dadurch gering. Der Reaktor wird von außen mit Wasser gekühlt, um die Wärmeaufnahme des Metallreaktors zu minimieren und somit eine Abscheidung an der Metallwandung einzudämmen. Die Abbildung 5.1 zeigt das Innere der Reaktorkammer.

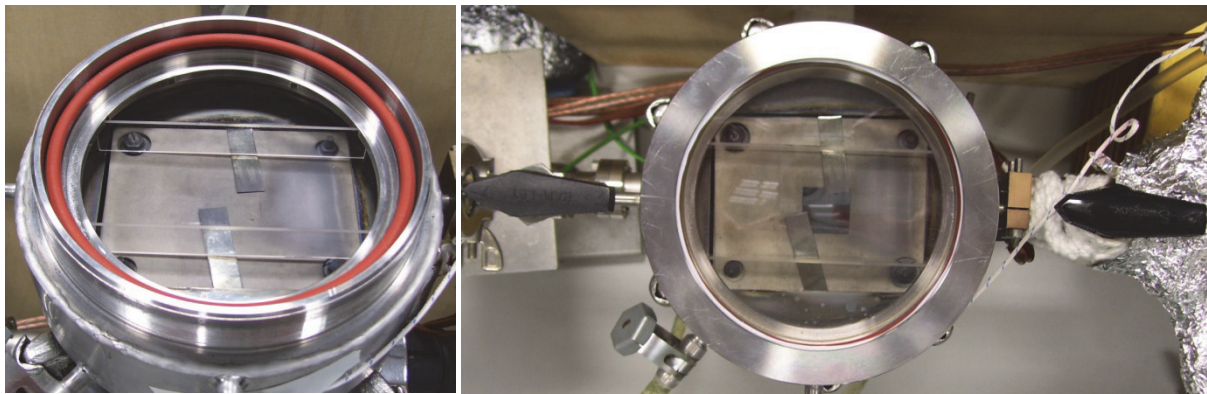


Abbildung 5.1: Cold-Wall-Reaktorkammer mit BN-Heizer

Die Reaktorkammer ist durch Ventile mit den Bubbler Schleifen verbunden und kann daher nach der Abscheidung direkt geschlossen werden, was ein eventuelles Tempern des Substrates möglich macht. Im Rahmen dieser MOCVD-Studien wurden verschiedene flüssige Precursoren (${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$, ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$, Et_4Sb_2) und feste Precursoren ($[{}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3]$, $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$) verwendet, die sich jeweils zur Abscheidung von GaSb-Nanodrähten eignen. Die besten Resultate wurden mit ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ erzielt, wobei Galliumtropfen, die bei zwei Sekunden abgeschieden wurden, als Startpartikel dienten. Durch das selbstlimitierende Wachstum wurden erfolgreich kristalline, homogene GaSb-Nanodrähte mittels MOCVD hergestellt. Diese kristallinen GaSb-Nanodrähte haben eine Länge von ca. 630 nm und verjüngen sich mit fortschreitendem Wachstum. Auch das Au-katalysierte Wachstum von GaSb-Nanodrähten wurde erfolgreich durchgeführt. Die resultierenden GaSb-Nanodrähte haben einen

homogenen Durchmesser und sind dabei eindimensional aus der GaSb-Schicht herausgewachsen.

Ausgehend von den festen Precursoren wurde ein flächiges GaSb-Schichtwachstum beobachtet. Auf dieser Schicht kommt es zu der Bildung von Nanodrähten. Es wurde gezeigt, dass nicht nur das Wachstum der GaSb-Nanodrähte sondern auch deren Morphologie von der Substrattemperatur abhängen. Ein Temperaturbereich von 400 - 550 °C ist optimal für das Nanodrahtwachstum, da höhere Temperaturen ein Schichtwachstum begünstigen bzw. es zur Precursordesorption kommt. Eine Desorption konnte bei Temperaturen größer als 550 °C festgestellt werden. Als katalytisches Partikel kann neben Ga auch Au verwendet werden. Um das Wachstum weiter zu untersuchen, sollten noch andere Substrate mit unterschiedlichen Gitterkonstanten getestet werden.

Eine Verbesserung des Nanodrahtwachstums durch Erhöhung der Oberflächendiffusion (Mobilität) der Atome durch Temperaturerhöhung wurde nicht festgestellt. Als Substrate wurden dabei Si(100), GaAs(100), InP(100) und InAs(111) eingesetzt. Die Versuche haben gezeigt, dass die Nanodrahtbildung (Wachstumsrichtung, kristalline Zusammensetzung, Struktur und Form) nicht durch die Zusammensetzung und den Aufbau des Substrats beeinflusst werden. Dies gleicht sich mit den Versuchsergebnissen von anderen Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der III-V-Nanodrähte.

Eine Abscheidung mit geringen Gasflussmengen könnte eine Vergiftung der Oberfläche mit einer GaSb-Schicht verhindern. Dazu sollte ein neuer Metallbubbler konstruiert werden, der den Einsatz von festen Precursoren in der MOCVD-Anlage für Flüssigkeiten erlaubt, weil dort der Massenfluss über Gasflussmesser geregelt werden kann. Konstruktionen und die Umsetzung sind bereits in Planung und werden zeitnah umgesetzt.

Zudem sollten auch bei den Single-Source-Precursoren weitere Precursoren synthetisiert und untersucht werden. Diese Precursoren sollten eine saubere Zersetzung bei den angegebenen Temperaturen aufweisen. Der Massenfluss sollte dabei so gering wie möglich sein, um eine Schichtbelegung mit GaSb zu verhindern. Die Temperaturen für die Bubbler müssen konstant gehalten werden, damit das Verhältnis während der Abscheidung nicht zu stark variiert. Zudem konnten Precursoren mit schwachen Sb-H- oder Sb-N-Bindungen, wie z.B. $^i\text{Pr}_2\text{SbH}$ oder $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$, geeignete Precursoren für die Abscheidung von GaSb-Nanodrähten bei deutlich tieferen Temperaturen sein

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken

Die Verbindungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, weisen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation auf. Daher wurden die Bubblerysteme im Argongegenstrom bzw. in der Glovebox mit Precursor befüllt. Das Argongas, welches für die MOCVD-Abscheidungen als Trägergas dient (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0), wurde in einer Trocknungsanlage (Arbeitsdruck $p = 1$ bar) über ein Molsieb (4 \AA), über Sicapent (P_4O_{10} mit Feuchtigkeitsindikator), über einen $70 \text{ }^\circ\text{C}$ warmen BTS-Katalysator sowie anschließend über Chrom(II)-oxid (CrO) auf Kieselgel 60 geleitet und getrocknet.

Flüssige Precursoren wurden im Argongegenstrom mit Hilfe von Einwegspritzen überführt, während feste Precursoren in einer Glovebox (Fa. MBRAUN, München) eingewogen wurden. Die Precursoren wurden nach Standardmethoden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff mittels Schlenktechnik unter Argonatmosphäre synthetisiert. Alle für die Synthese der Precursoren verwendeten Lösemittel stammen aus einer Lösemitteltrocknungsanlage (SPS-800, Fa. MBRAUN) und wurden vor der Verwendung mehrfach entgast. Die CVD-Anlagen wurden vor dem Auf- und Ausheizen des Substrates über einen längeren Zeitraum evakuiert, um Sauerstoff und Restfeuchtigkeit zu entfernen. Die Zuleitungen zum Reaktor wurden mit Hilfe von elektrischem Strom durch Widerstandsänderung in den Metallrohrleitungen auf eine konstante Temperatur geheizt und mit Typ-K Thermoelementen überwacht.

6.2 Verwendete Chemikalien

Antimon(III)-chlorid	SbCl_3	Fa. ACROS
Galium(III)-chlorid	GaCl_3	Fa. ABCR
<i>tert.</i> -Butyllithium (1.7 M Lösung in Hexan)	$^t\text{BuLi}$	Fa. ACROS
Tetraethyldistiban ^[133]	Et_4Sb_2	
Tri- <i>tert.</i> -butylgallan ^[134,88]	$^t\text{Bu}_3\text{Ga}$	
Diethylstibino-di- <i>tert.</i> -Butylgallan ^[100]	$[^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$	
Tri- <i>iso</i> -propylstiban ^[135]	$^i\text{Pr}_3\text{Sb}$	

Triisopropylstiban-tri- <i>tert.</i> -Butylgallan ^[132]	${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$	
Gold (Sputtertarget)	Au	Fa. Plano
Natrium	Na	Fa. Merck
Magnesium	Mg	Fa. Merck
Ammoniak	NH ₃	Fa. Air Liquide
Ethylbromid	EtBr	Fa. ACROS
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl	Fa. ACROS

6.3 Analytik

NMR-Spektren:

¹H-NMR Spektren wurden mit einem DMX 300 Spectrometer (Fa. Bruker) aufgenommen (300 MHz bei ¹H-NMR). Als interner Standard diente bei der Verwendung von Benzol-d₆ das Signal bei $\delta = 7.145$ ppm.

Dynamische Differenz Kalorimetrie:

DSC-Messungen wurden mit einem Phox 200 (Fa. Netzsch) durchgeführt.

Pulverdiffraktometrie:

Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE (Fa. Bruker) mit Cu-K α sowie einem Ni-Filter zur Eliminierung der K β -Strahlung gemessen. Der Detektor ist ein Lynx Eye der Firma Bruker. Das Auswertungsprogramm ist DIFFRAC^{plus} Evaluation, Version 15.0.0.0.

Rasterelektronenmikroskopie:

REM-Aufnahmen wurden mit einem JSM-6510 (Fa. Jeol) mit EDX-Einheit (Fa. Bruker) aufgenommen. Spezifikation Wolfram-Filament.

ESEM-Aufnahmen wurden mit einem Quantax 400 FEG ESEM (Fa. FEI) mit EDX-Einheit (EDAX) aufgenommen. Spezifikation Feldemissionskathode.

REM-Aufnahmen wurden mit einem DSM 962 (Fa. Zeiss) mit EDX-Einheit (EDAX) aufgenommen. Spezifikation Wolfram-Filament.

Transmissionselektronenmikroskopie:

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM300 UT (Fa. FEI) gemessen. Das Mikroskop verfügt über eine Gatan SSC (2 k x 2 k) und einen Ge EDX-Detektor (Noran-SystemSix-Software). Spezifikation Feldemissionskathode.

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM30 T (Fa. FEI) gemessen. Das Mikroskop verfügt über eine Gatan SSC (1 k x 1 k) und einen Si(Li) EDX-Detektor (Noran-SystemSeven- Software). Spezifikation LaB₆-Filament.

6.4 Analysemethoden**Röntgendiffraktometrie (engl. XRD)**

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray-Diffraction) ist eine Analysemethode für Pulversysteme (Pulverdiffraktometrie) und Einkristalle. Sie findet Verwendung bei der Strukturaufklärung kristalliner Substanzen. Es handelt sich um eine zerstörungsfreie Analysemethode zur Messung der Beugung von erzeugten Röntgenstrahlen an den Kristallgittern des Kristalls. In Abbildung 6.1 ist die Erzeugung von Röntgenstrahlen mit Hilfe einer Röntgenröhre dargestellt.

Die Röntgenröhre ist eine evakuierte Glühkathode und besteht aus Glas oder Metall. Im Inneren befindet sich ein Wolframglühdraht. Dieser Wolframdraht wird mit einer Temperatur von 1200 °C - 1800 °C betrieben und fungiert als Kathode. Als Gegenelektrode dient eine gekühlte Anode, welche aus möglichst elementreinem Metall besteht. Als Anodenmetalle werden z.B. Cr, Fe, Cu, Mo und Ag verwendet.

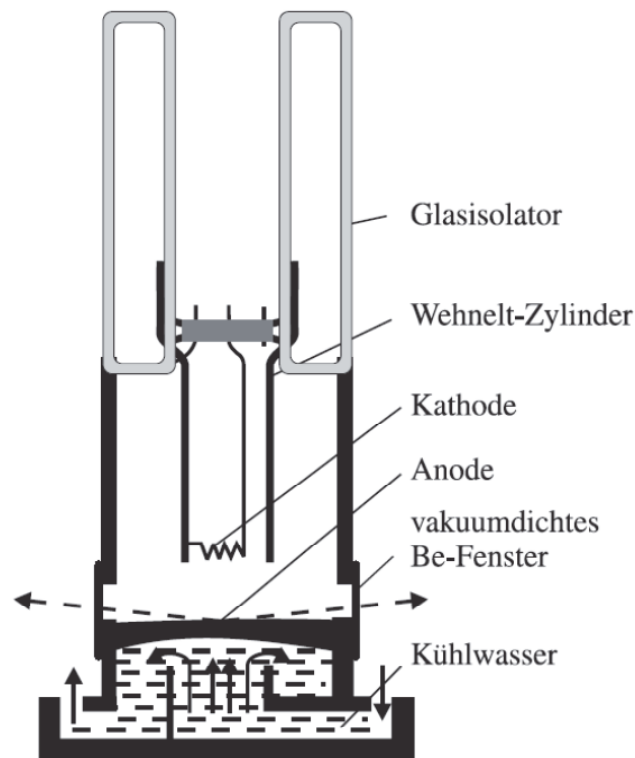


Abbildung 6.1: Schnitt durch eine Röntgenröhre^[118]

Durch eine angelegte Hochspannung U von 20 - 60 kV treten die Elektronen aus der Kathode heraus und werden auf das Anodenmaterial geschossen. Dabei werden sie durch die hohe Spannung mit einer Energie von ungefähr $e \cdot U$ (e = Elementarladung des Elektrons) stark beschleunigt. Die Größe des Brennflecks (ca. $1 \times 10 \text{ mm}^2$ und kleiner) entspricht ungefähr der Größe des Heizdrahtes der Kathode. Sie kann durch einfache, elektronenoptische Maßnahmen, also mit entsprechenden Blenden, variiert werden. Der Elektronenstrom von 20 - 60 mA wird durch die Heiztemperatur der Glühkathode eingestellt, weil mit steigender Temperatur der Kathode die Austrittsarbeit der Elektronen verringert wird.

Aus dem Röntgendiffraktogramm können nun Informationen über die Bremsstrahlung und die charakteristische Röntgenstrahlung gewonnen werden. Die Bremsstrahlung ist die kinetische Energie, welche beim Abbremsen der Elektronen in der Anode vorwiegend in Wärme umgesetzt wird. Nur ein geringer Teil wird zu Quanten kurzwelliger, elektromagnetischer Strahlung. Das Spektrum zeigt dann eine kontinuierliche oder auch weiße Bremsstrahlung. Die Ausbeute an Röntgenstrahlung nimmt mit der Ordnungszahl des Anodenmaterials zu, ebenso proportional zu der angelegten Spannung und der Stromstärke. Werden nun die Energie der Elektronen und die der Bremsstrahlung erhöht, so dass sie die Ionisierungsenergie der tiefer liegenden Elektronenschalen der Anodenatome übersteigt, kommt es zur Ionisation.

Elektronen werden dann aus den tieferliegenden Schalen herausgeschossen. Dadurch wird ein instabiler Zustand hervorgerufen, der durch den Sprung der Elektronen aus höheren Schalen wieder ausgeglichen wird. Da diese Schalen definierte Energiewerte haben, entstehen durch dieses Zurückfallen die entsprechenden elektromagnetischen Quanten. Für das Anodenmaterial Kupfer beträgt die charakteristische Strahlung CuK_α eine normierte Wellenlänge von 1.541 \AA . Die Strahlung wird dann durch ein Berylliumfenster und durch einen Monochromator auf die zu analysierende Probe geleitet. Die Röntgenstrahlung trifft auf die Atome des Kristallgitters, an denen sie dann gestreut oder reflektiert wird, wobei es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt.^[118]

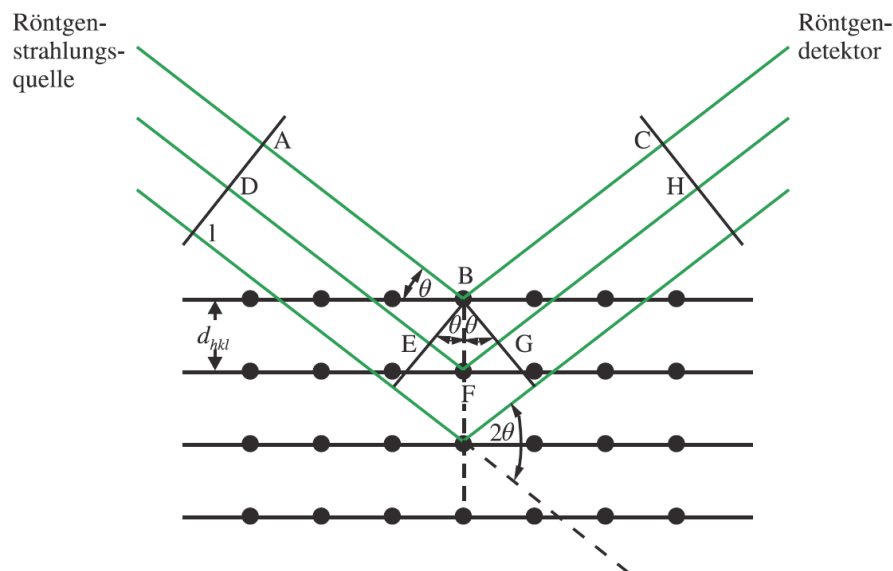


Abbildung 6.2: Bragg-Reflexion an einer Netzebenenschar mit dem Abstand d_{hkl} ^[136]

Diese Interferenzen (Beugungen) treten auf, wenn monochromatisches Licht ähnlicher Wellenlänge λ auf ein z.B. eindimensionales Gitter auftrifft. Diesem liegt die Annahme zu Grunde, dass von jedem Punkt des Gitters eine kugelförmige Streuwelle derselben Wellenlänge ausgeht. Es handelt sich dabei um eine elastische Streuung. Je nach Beugungswinkel θ und dem Gitterabstand d resultiert ein Gangunterschied zwischen benachbarten Wellen. Wählt man den Beugungswinkel θ so, dass der Gangunterschied $n \cdot \lambda$ (n = Beugungsanordnung) ein ganzzahliges Vielfaches von λ beträgt, so kommt es zur „positiven“ bzw. „konstruktiven“ Interferenz. Das bedeutet, alle Streuwellen sind in einer Phase und verstärken sich zu einem messbaren abgebeugten Strahl. Wenn der Beugungswinkel θ so gewählt wird, dass der Gangunterschied $\frac{\lambda}{2}$ beträgt, so addieren sich die benachbarten Streuwellen zu null, weil sie

genau gegenphasig sind. Es kommt zur destruktiven Interferenz. Der genaue Zusammenhang wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben.^[138]

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2)$$

n = Beugungsanordnung, λ = Wellenlänge, d = Abstand der Netzebenen, hkl = Miller-Indizes

Der Index hkl beschreibt die Netzebenenschar, welche im reziproken Raum aufgespannt ist. Bei einem kubisch-primitiven Gitter mit den Gitterkonstanten $a = b = c$ und der Winkelanordnung $a = b = c = 90^\circ$ ergibt sich eine einzige Gitterkonstante. In diesem Gitter gehören die Netzebenen mit dem größten Abstand zu den Ebenen 100, 010 und 001. Da diese Ebenen die gleiche Symmetrie aufweisen, reflektieren alle unter dem gleichen Winkel. Dies wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Durch Kombination der Gleichung 3 mit 2 ergibt sich

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4)$$

Für die hkl Indizes können nur ganzzahlige Werte verwendet werden. Für das kubisch-flächenzentrierte Gitter von GaSb ist in der nachfolgenden Tabelle 6.1 die Summe der hkl -Werte der verschiedenen Netzebenen mit den höchsten Intensitäten aufgeführt.

hkl	111	200	220	311	331	400	422	511
$h^2+k^2+l^2$	3	4	8	11	19	16	24	27

Tabelle 6.1: Summe der verschiedenen Netzebenen von GaSb

Rasterelektronenmikroskopie

Das Elektronenmikroskop wird als Analysengerät seit der Entwicklung in den 80er Jahren als Werkzeug in der Physik, Chemie, Materialwissenschaft, Biologie und der Medizin verwendet. Elektronen werden in einer Elektronenquelle erzeugt. Diese Elektronenkanone besteht aus einer Anode mit einer Wehnelt-Anordnung. Die Elektronen werden mit Hilfe von elektromagnetischen Feldern in Richtung der Probe hin beschleunigt, wo sie in einem kontrollierten Muster (Raster) über die Probe hin- und hergeleitet werden. Die

Elektronenkanone befindet sich in der Kanonenkammer am oberen Ende der Säule. Die Säule hat einen zylindrischen Aufbau und enthält die elektromagnetischen Linsen zur Fokussierung. Die Elektronenquelle ist eine Glühkathode. Für diese gibt es drei verschiedene einsetzbare Versionen: die Wolfram-Haarnadelektrode, die Lanthanhexaborid-Kristallelektrode (LaB_6 -Kristallelektrode) sowie die Feldemissionskathode. Abbildung 6.3 visualisiert den Aufbau der Elektrodenkammer.

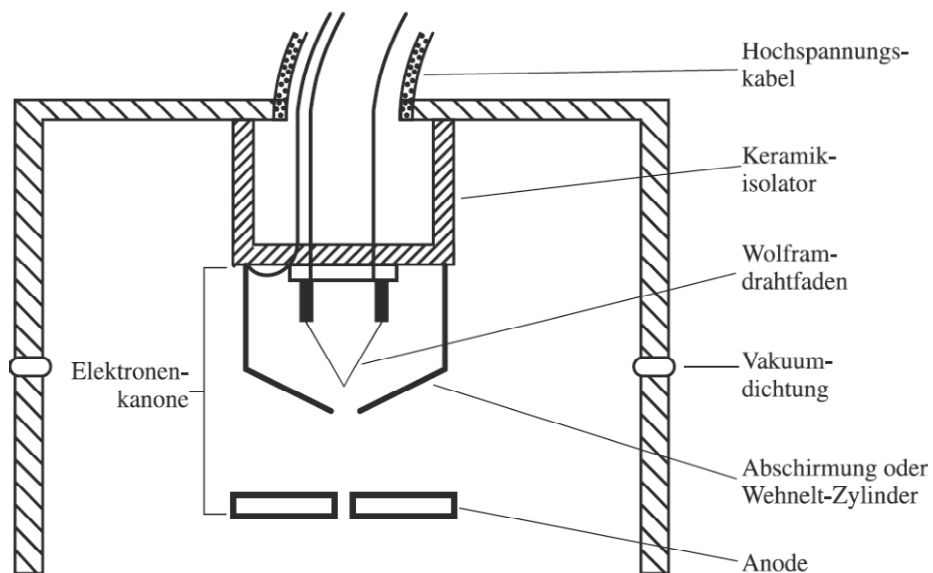


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Elektrodenkammer^[138]

Als Standard-Elektronenkanonen werden Wolfram-Haarnadelektroden verwendet. Diese bestehen aus Wolframschleifen, die haarnadelförmig gebogen sind. Ein Spannungsunterschied an den Fadenanschlüssen bewirkt durch den elektrischen Widerstand ein Aufheizen des Drahtes. Der Stromfluss durch den Draht nennt sich Heizstrom, welcher in μA gemessen wird. Der Faden hat ein sehr hohes negatives Potential. Die Anode ist positiv geladen und übt dabei eine starke Anziehungskraft auf die von der Glühkathode emittierten Elektronen aus. Die Elektronen werden somit in Richtung der Anode beschleunigt. Die Elektronen, die durch die Anodenöffnung hindurch gehen, bilden den Elektronenstrahl für die Bildgebung. Der Elektronenstrahl wird durch die elektromagnetischen Linsen entlang der Säule gebündelt und fokussiert.

Der Wehnelt-Zylinder ist eine Metallkapsel und schirmt den Draht ab, indem eine konstant gehaltene Spannung von mehreren hundert Volt angelegt wird. Die Metallkapsel hat eine negative Vorspannung und wirkt elektronenabstoßend. Die Spannungsdifferenz zwischen der Wolfram-Haarnadelektrode und der Anode wird Beschleunigungsspannung genannt. Die

typischen Betriebsspannungen für ein Rasterelektronenmikroskop liegen im Bereich von 5 kV - 30 kV.

Das Filament wird vorsichtig unter Spannung gebracht, dies nennt man die Sättigung des Drahts. Eine falsche Übersättigung bedeutet sowohl ein drastisches Absinken der Drahtlebensdauer als auch ein schlechtes Vakuum in der gesamten Säule. Die Ablenkspulen erzeugen je nach eingestellter Spannung ein Magnetfeld, das den Elektronenstrahl dann in dem bereits oben erwähnten kontrollierten Muster (Raster) hin- und zurückführt. In Abbildung 6.4 ist der schematische Aufbau des Elektronenmikroskops gezeigt.

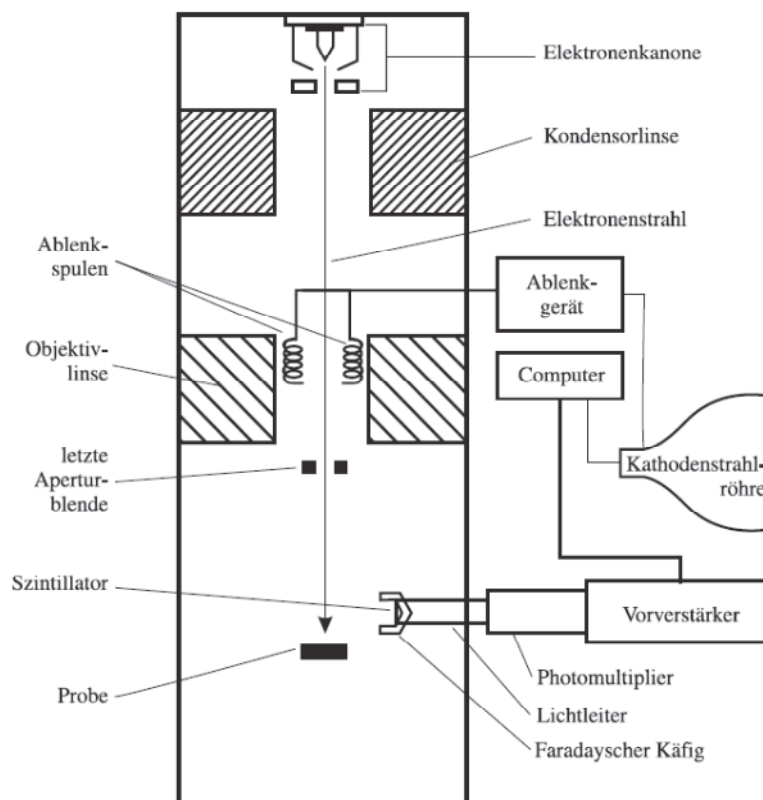


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau des Elektronenmikroskops^[138]

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Oberfläche der Probe treten eine Reihe von komplexen Wechselwirkungen zwischen dem Kern und den Elektronen der Probenatome auf, die zur Bildung von Sekundärelektronen aus der Probe führen. Neben den Sekundärelektronen entstehen auch Sekundärprodukte wie Röntgenstrahlung, Wärme und Licht. Diese Strahlung wird vom Detektor gesammelt, anschließend in Spannung umgewandelt und verstärkt. Durch das Eintreffen des Strahlelektrons und die Wechselwirkung mit dem Probenatom ändert sich die Richtung des einfallenden Elektrons. Als Veranschaulichung wird ein birnenförmiger Wechselwirkungsbereich beschrieben, in dem die Wechselwirkungen

am wahrscheinlichsten auftreten. Er gilt jedoch nur als Näherung, da die Streuprozesse aufgrund von unterschiedlichen Streuwinkeln und Weglängen der Elektronen nicht scharf begrenzt sind. Das Wechselwirkungsvolumen (Tiefe und Breite) hängt proportional mit der Beschleunigungsspannung und umgekehrt proportional mit der mittleren Ordnungszahl der Probenatome zusammen. Abbildung 6.5 verdeutlicht die Elektronenstrahleindringtiefe in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung und der Ordnungszahl.^[138]

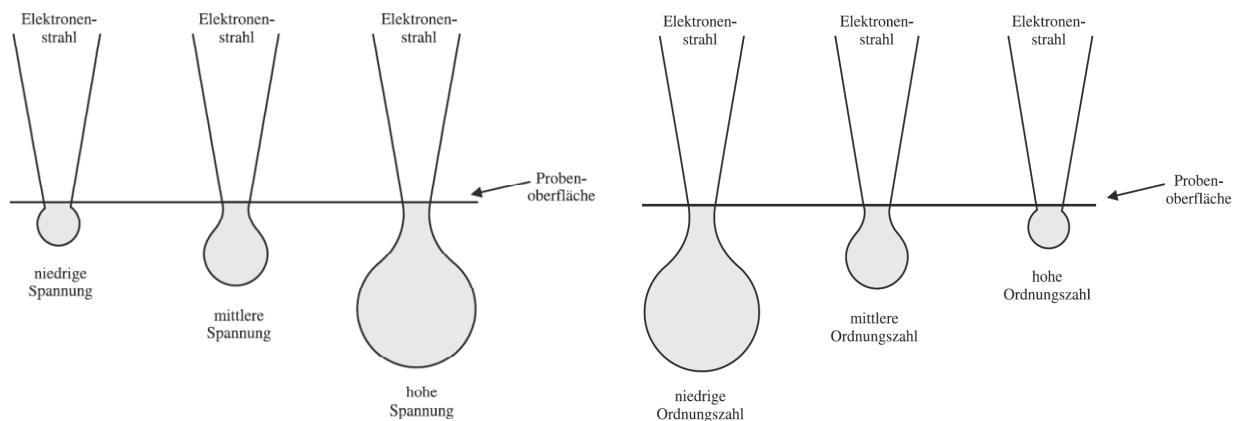


Abbildung 6.5: Eindringtiefe des Elektronenstrahls in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung (Bild links) und der Ordnungszahl (Bild rechts)^[138]

Die Sekundärelektronen, die in der Nähe der Probenoberfläche gebildet werden, können die Probe aufgrund der kurzen Weglänge zur Oberfläche verlassen. Bei Metallen beträgt die maximale Austrittstiefe 5 nm und bei Isolatoren 50 nm. Abbildung 6.6 zeigt den Wechselwirkungsbereich und die Austrittstiefe von Sekundärelektronen.

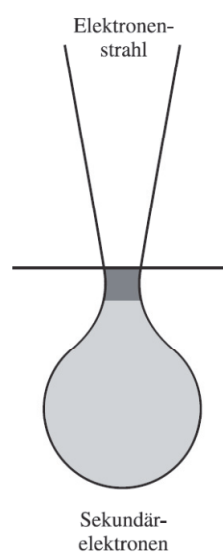


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung vom Wechselwirkungsbereich und der Austrittstiefe der Sekundärelektronen^[138]

Um das topographische Bild noch zu verstärken, wird der Kanteneffekt (Abbildung 6.7) ausgenutzt. Diese Bereiche erscheinen im Bild daher mit verschiedenen Helligkeitsstufen.

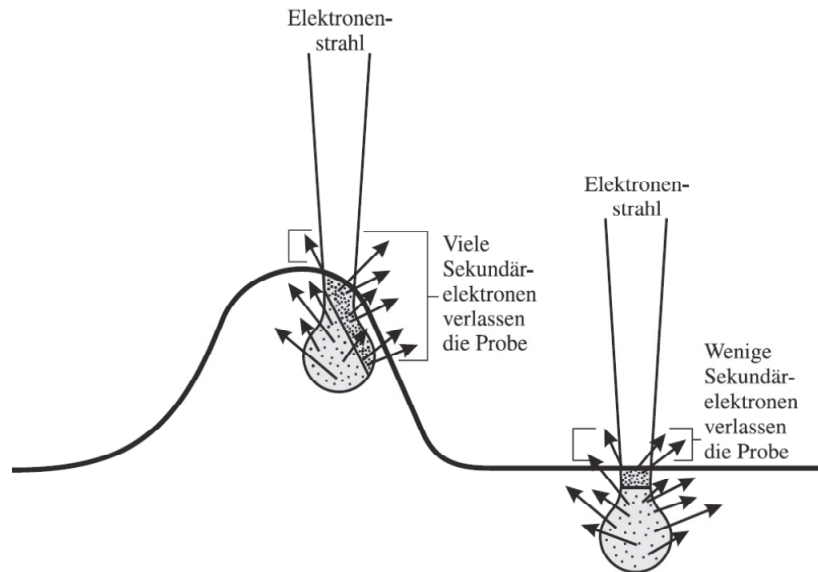


Abbildung 6.7: Kanteneffekteinfluss an der Oberfläche^[138]

Durch die zumeist unebene Probenoberfläche können dort mehr Sekundärelektronen wegen der kürzeren Weglänge zur Oberfläche austreten. Durch den Szintillator des Detektors werden die Elektronen dann in Photonen umgewandelt, mit einem Photomultiplier vervielfacht und in Form des fertigen Bildes ausgegeben.^[138]

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Diese Methode basiert auf einer Materialanalyse, welche aus der Röntgenspektroskopie resultiert. Es handelt sich um eine Analysemethode, bei der kein Vergleichsstandard notwendig ist, die für jedes Element bzw. Metall charakteristisch ist. Durch das Einstrahlen des Primärelektronenstrahls auf eine glatte und ebene Fläche entstehen neben den gebildeten Sekundärelektronen auch einige andere Zusatzprodukte wie die Rückstreuelektronen, Auger-Elektronen und die charakteristische Röntgenstrahlung. Üblicherweise wird das EDX in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop verwendet. Das energiedispersive Spektrometer (engl. EDX oder EDS, Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer) analysiert die Energie der entstehenden Röntgenphotonen anhand der Anzahl der im Detektor gebildeten Elektronen-Lochpaare. Das Röntgenphoton wird durch den photoelektrischen Effekt absorbiert. Diese Anzahl von gebildeten Elektronen-Lochpaaren ist dabei proportional zu der Energie der Photonen.

Der EDX-Detektor besteht aus einem 3 - 5 mm dicken Siliziumkristall mit einer Sperrschicht, um die Röntgenstrahlung zu separieren. Dies ist aufgrund der hohen Energie der Röntgenstrahlen notwendig. Die Sperrschicht sollte einen hohen elektrischen Widerstand besitzen. Dazu wird Lithium durch Diffusion in den Siliziumkristall eingebracht. Dadurch können die Röntgenstrahlen gesammelt und von den Auger- und den Photoelektronen getrennt werden. In der Praxis werden Si(Li)- oder auch Siliziumdriftdetektoren zur Messung verwendet.^[138,139] Das Prinzip zur Erzeugung von Röntgenstrahlung ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

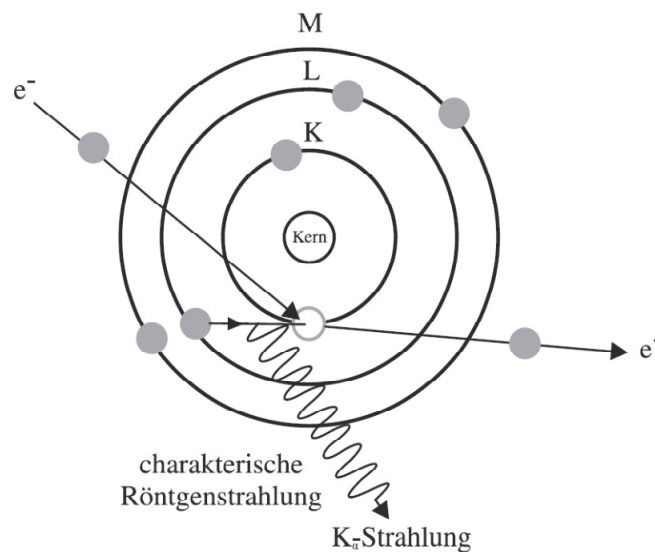


Abbildung 6.8: Charakteristische Röntgenstrahlerzeugung durch einen inelastischen Stoß

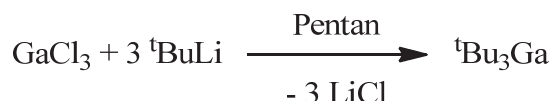
Der Elektronenstrahl trifft auf die Oberfläche und dringt in das Material ein, wo er durch einen inelastischen Stoß ein Elektron aus einem festgelegten Energieniveau, den sogenannten Schalen K, L und M, herauswirft. In dem gezeigten Beispiel wird ein Elektron aus der K-Schale entfernt und die dadurch resultierende Elektronenlücke durch ein Elektron aus der L-Schale wieder aufgefüllt, um den stabilen Grundzustand erneut zu erreichen. Die enthaltene Energiedifferenz zwischen der K- und der L-Schale wird dann als Röntgenstrahlung emittiert. Die Energiedifferenz ist die K α -Strahlung. Für alle Elemente im Periodensystem sind diese Energie und die dazugehörige Wellenlänge der Röntgenstrahlung charakteristisch.

Soll nun ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt werden, muss eine höhere Energie aufgewendet werden. Diese Energie nennt man kritische Anregungsenergie. Diese Anregungsenergie L_α liegt z.B. für Gallium bei 1,10 keV und für Antimon bei 3,60 keV.^[140] Um Gallium und Antimon detektieren zu können, muss eine Beschleunigungsspannung von mindestens der angegebenen keV anliegen, um die charakteristische Röntgenstrahlung dieser

Elemente zu erzeugen. Um eine genaue Analyse zu gewährleisten, müssen viele Röntgenquanten in dem zu untersuchenden Material erzeugt werden. Daher wird das 2,5fache der kritischen Anregungsenergie zur Analyse verwendet. Für das Element Antimon resultiert daraus eine effektive Beschleunigungsspannung von ca. 9 keV, um verwertbare Ergebnisse für diese Art von Probe zu erhalten. Durch die Verwendung von geeigneter EDX-Software können Elemente nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ untersucht werden. Die Quantifizierung hängt von der Auflösung des Detektors ab und eignet sich gut für Elemente mit einer Ordnungszahl größer oder gleich der des Kohlenstoffs, wobei leichtere Elemente schwieriger nachzuweisen sind.

6.5 Synthesen der Precursoren

6.5.1 Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$



Ansatz:

${}^t\text{BuLi}$ 200 ml = 340 mmol

GaCl_3 19,00 g = 107 mmol

Durchführung:

Galliumtrichlorid wird in der Glovebox in einen Zweihalskolben eingewogen und dann mit 200 ml Pentan versetzt. Anschließend wird die Lösung zum Refluxieren erhitzt. Zu der heißen Lösung tropft man vorsichtig innerhalb von 3 h das *tert.*-Butyllithium. Es entsteht eine dunkelgraue Lösung, welche für 12 h weitergerührt wird. Eine Filtration über eine P3-Glasfritte mit Cellite ergibt eine dunkelbraune Lösung, die dann nach zweimaligem Waschen des Rückstandes eingeeengt wird. Eine Destillation mit einer Vigreux-Kolonnen und einer Membranpumpe (Vollvakuum, 2 mbar) liefert bei einer Kopftemperatur von ca. 30 °C eine farblose klare Flüssigkeit.

Analytik:

Ausbeute: 60 %

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm]: 1.16 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

DSC-Messung:

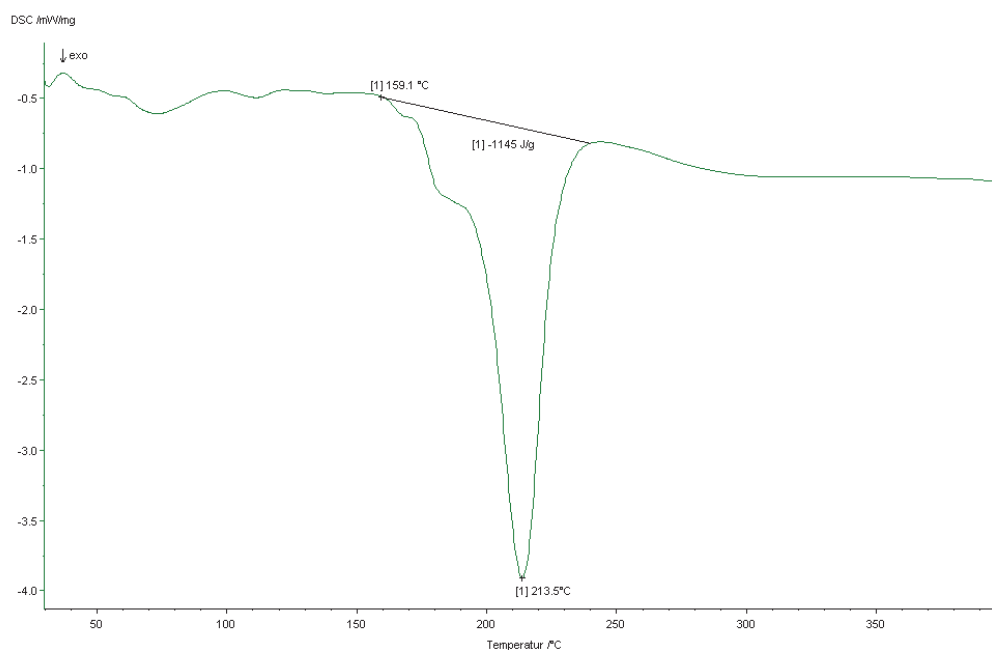


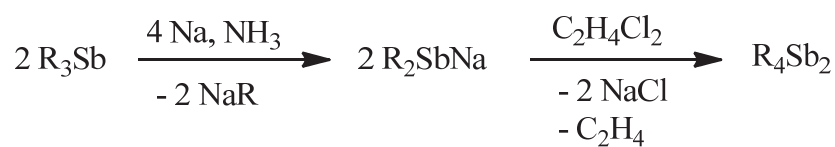
Abbildung 6.9: DSC-Messung von $^t\text{Bu}_3\text{Ga}$

Temperaturbereich [°C]	Wärmemenge [J/g]	Vorgang
150 - 250	-1145	exotherm

Tabelle 6.2: DSC-Messergebnisse von $^t\text{Bu}_3\text{Ga}$

Ab einer Temperatur von 150 - 250 °C beginnt die stufenweise Zersetzung des $^t\text{Bu}_3\text{Ga}$.^[141]

6.5.2 Synthese von Et_4Sb_2

Ansatz:

Na 3,68 g = 0,16 mmol

Et_3Sb 16,72 g = 0,08 mmol

1,2-Dichlorethan 6,40 ml = 0,04 mmol

Durchführung:

In einen Dreihalskolben werden in der Glovebox 3,68 g Natrium eingewogen. Mit einem Ammoniakkühler werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 200 ml NH_3 einkondensiert. Unter Rühren der Lösung wird langsam Et_3Sb mit einer Einwegspritze zugegeben. Anschließend lässt man die Lösung bis auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftauen und rührt für mehrere Stunden. Das resultierende Natriumstibid wird mit Dichlorethan gekuppelt und das NH_3 durch Auftauen und Verflüchtigung aus der Lösung abgedampft. Die Lösung wird über eine P4-Glasfritte filtriert und anschließend bei Vollvakuum destilliert. Als Produkt entsteht eine klare, gelbliche Flüssigkeit.

Analytik:

Ausbeute: 48 %

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ [ppm]: 1.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, 12 H, CH_2CH_3), 1.63 (m, 8 H, CH_2CH_3).

DSC-Messung:

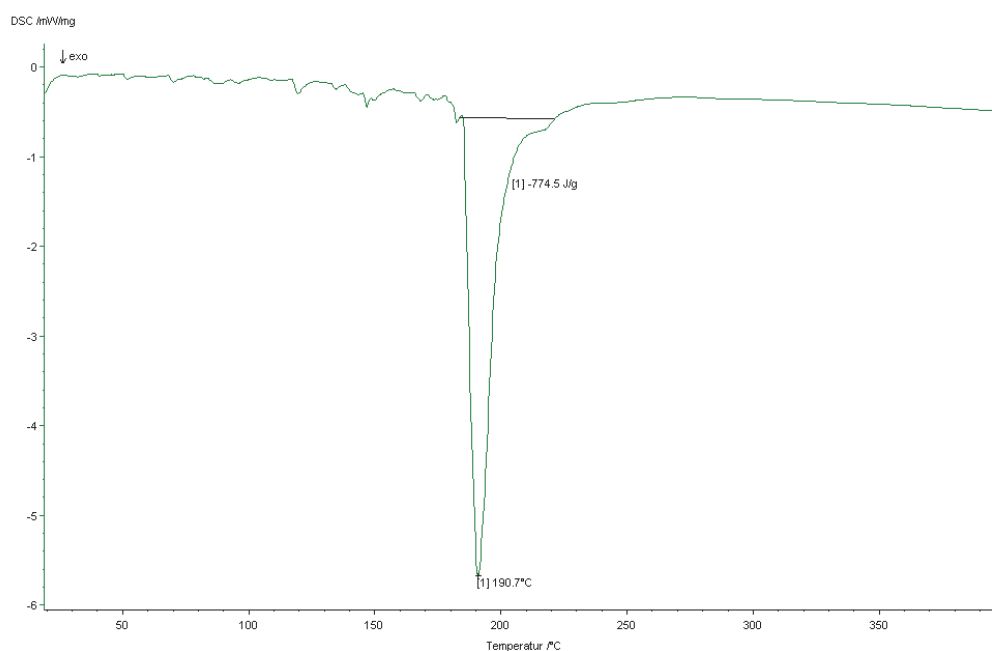


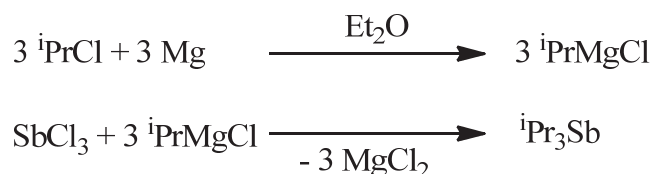
Abbildung 6.10: DSC-Messung von Et_4Sb_2

Temperaturbereich [$^{\circ}\text{C}$]	Wärmemenge [J/g]	Vorgang
180 - 230	-775	exotherm

Tabelle 6.3: DSC-Messergebnisse von Et_4Sb_2

Im Temperaturbereich zwischen 180 - 230 °C findet die Disproportionierung des Et_4Sb_2 in das Element Sb und die entsprechende Trialkylverbindung (Et_3Sb) statt.

6.5.3 Synthese von $^i\text{Pr}_3\text{Sb}$



Ansatz:

SbCl_3 50,0 g = 219,2 mmol

Mg 15,98 g = 658,0 mmol

$^i\text{PrCl}$ 75,6 g = 962,5 mmol

Durchführung:

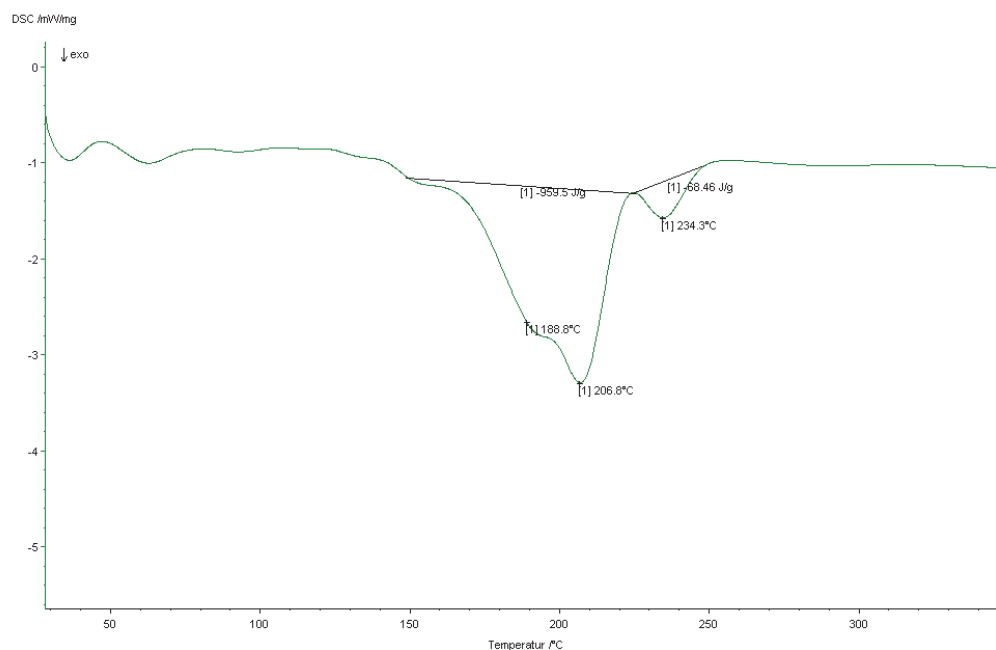
In einen Dreihalskolben werden Mg-Späne und Diethylether (ca. 150 ml) vorgelegt. Anschließend wird $^i\text{PrCl}$ langsam zur Lösung getropft. Es entsteht eine graue Lösung. Anschließend wird SbCl_3 in 80 ml Et_2O suspendiert und dann vorsichtig innerhalb von 3 h zur Grignard-Lösung gegeben. Die Lösung wird dabei auf 0 °C gekühlt und für weitere 12 h gerührt. Die Lösung wird anschließend für 30 min unter Rückfluss aufgeheizt, über eine P4-Glasfritte filtriert und nachgewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und unter Verwendung einer Membranpumpe (ca. 20 mbar) destilliert. Man erhält eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit.

Analytik:

Ausbeute: 78 %

Analytik: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm]: 1.20 - 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 18 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,60 - 1.80 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

DSC-Messung:

Abbildung 6.11: DSC-Messung von ${}^1\text{Pr}_3\text{Sb}$

Temperaturbereich [°C]	Wärmemenge [J/g]	Vorgang
150 - 230	-960	exotherm
230 - 260	-68	exotherm

Tabelle 6.4: DSC-Messergebnisse von ${}^1\text{Pr}_3\text{Sb}$

Im Temperaturbereich von 150 - 260 °C findet die stufenweise Zersetzung des ${}^1\text{Pr}_3\text{Sb}$ statt. Bei 234 °C ist das ${}^1\text{Pr}_3\text{Sb}$ komplett zersetzt.

6.5.4 Synthese von $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ Ansatz:

${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ 0,96 g = 4 mmol

Et_4Sb_2 0,72 g = 2 mmol

Durchführung:

${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ wird in einen Einhalskolben in der Glovebox vorgelegt. Anschließend wird Et_4Sb_2 mit einer Einwegspritze unter Rühren hinzugegeben. Es bildet sich ein gelber Feststoff, das

Bisaddukt $[\text{tBu}_3\text{Ga}]_2[\text{Sb}_2\text{Et}_4]$. Dies wird in *n*-Pentan gelöst und für drei Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt, wodurch sich der Heterozyklus bildet.

Analytik:

Ausbeute: 85 %

Analytik^[64]: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm]: 1.28 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 12 H, CH_3CH_2), 1.94 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8 H, CH_3CH_2).

DSC-Messung:

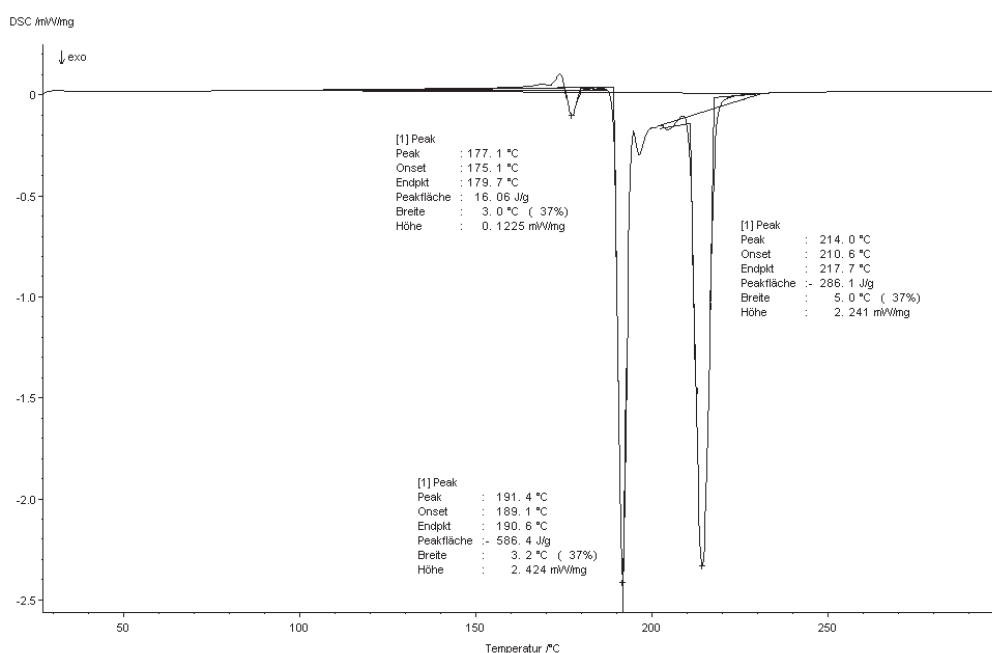


Abbildung 6.12: DSC-Messung von $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$

Temperaturbereich [°C]	Wärmemenge [J/g]	Vorgang
170 - 190	16	endotherm
190 - 200	-586	exotherm
200 - 220	-286	exotherm

Tabelle 6.5: DSC-Messergebnisse von $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$

Bei einer Temperatur von 177 °C beginnt $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ zu schmelzen. Anschließend erfolgen bei 191 °C und 214 °C zwei Zersetzungsreaktionen.^[131]

6.5.5 Synthese von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$



Ansatz:

${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ 0,72 g = 3 mmol

${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ 0,62 g = 3 mmol

Durchführung:

${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ wird in einen Einhalskolben in der Glovebox vorgelegt. Anschließend wird ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ mit einer Einwegspritze unter Rühren hinzugegeben. Es bildet sich ein weißer Feststoff. Dieser wird in *n*-Pentan gelöst und bei -30 °C über Nacht auskristallisiert. Es entsteht ein weißer, kristalliner Feststoff.

Analytik:

Ausbeute: 79 %

Analytik: ${}^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ [ppm]: 1.22 (s, 27 H, 3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 18 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.65 - 1.80 (sept, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

DSC-Messung:

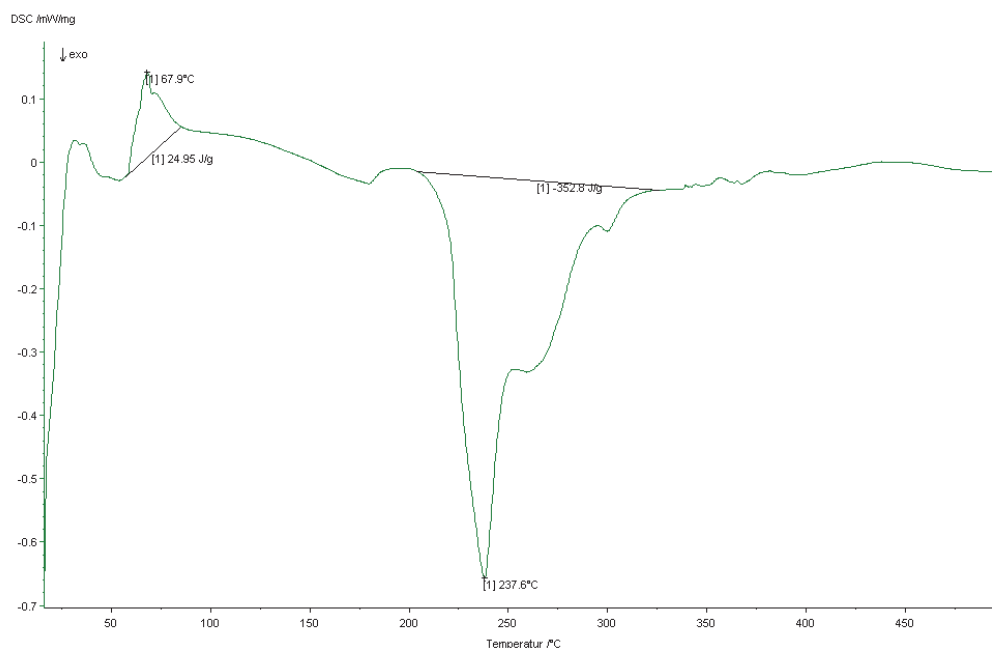


Abbildung 6.13: DSC-Messung von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$

Temperaturbereich [°C]	Wärmemenge [J/g]	Vorgang
50 - 110	26	endotherm
180 - 320	- 339	exotherm

Tabelle 6.6: DSC-Messergebnisse von $\text{tBu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$

Bei einer Temperatur von 70 °C ist der Schmelzpunkt von $\text{tBu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ erreicht. Bei der Temperatur von 238 °C findet die Zersetzung der Adduktverbindung statt.

6.6 Auswertung der MOCVD-Studien

Die Vorgehensweise und Inbetriebnahme des Reaktorsystems (Zusammenbau, Bedienung, Parametereinstellung) ist in den grundlegenden Schritten für alle durchgeführten Abscheidungen gleich und wird deswegen nur einmal aufgeführt. Falls Änderungen nötig waren, so wird dies bei den einzelnen Abscheidungen erläutert.

Durchführung:

Das Substrat wird in der Mitte des BN-Heizers mit zwei Mo-Bleichen fixiert. Durch Starten der Drehschieberpumpe wird der Reaktor evakuiert, bis ein Vakuum von 10^{-3} mbar erreicht ist. Die Kühlfalle wird mit einem Trockeneis/Isopropanol-Gemisch gekühlt, um auftretende Precursorreste abzufangen. Die Gasflussmesser werden auf den benötigten Fluss (sccm) eingestellt und der Bubbler dann bei diesem Fluss abgesättigt. Um eine konstante Konzentrationsverteilung in der Gasphase des Bubblers zu erzielen, wird dieser mit geschaltetem Gasflussmesser kurz aufgedreht, wodurch Precursor in die kalte Reaktionskammer entweicht. Das Ventil wird wieder geschlossen. Es findet eine Absättigung der Gasphase im Bubbler mit Trägergas und Substanz statt.

Bei einem erneuten Vakuum von 10^{-3} mbar wird nun das Substrat für eine 1 h erst auf 500 °C aufgeheizt, um den an der Oberfläche gebundenen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wird das Substrat auf die Temperatur abgekühlt, die für die Abscheidung benötigt wird. Die Bubbler mit dem enthaltenen Precursor werden je nach Parameter erwärmt (Ölbad, temperierbares Ultraschallbad) oder gekühlt (Kryostaten), je nachdem wie viel Massenfluss benötigt wird. Wenn die Substrattemperatur erreicht ist, wird die Bubblerschleife vorsichtig geöffnet und die Zeit gestartet. Die Probenschleifen zum Reaktor hin werden je nach Precursor elektronisch durch eine Widerstandsänderung geheizt.

6.6.1 Abscheidung von Ga-Tropfen

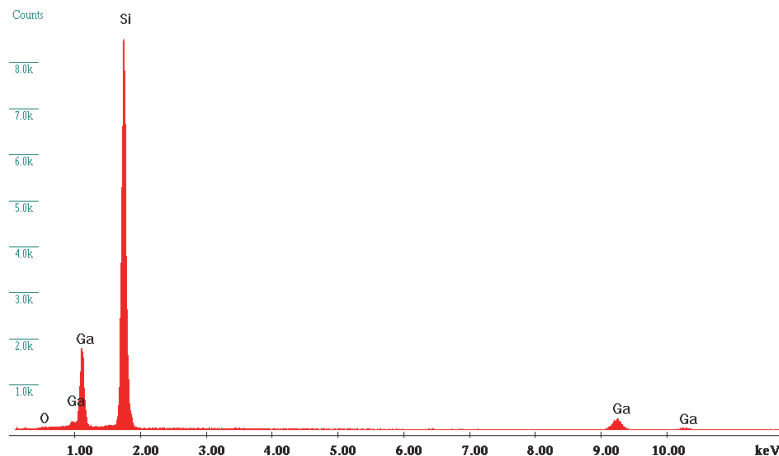
In Tabelle 6.7 sind die Parameter für die Abscheidung der Galliumtropfen aufgelistet.

Precursor	Reaktionsbedingungen konstant		Abscheidedauer [s]
${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$	Substratheizer Metallreaktor	400 °C	10
	Gasfluss Argon	5 sccm	6
	Precursortemperatur	40 °C	2
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer	variiert	

Tabelle 6.7: MOCVD-Parameter für die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$

Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:



Element	Wt %	At %
Ga K	2.35	90.51
O K	97.65	9.49

Abbildung 6.14: EDX-Spektrum und Quantifizierung für ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$

Das Ergebnis entspricht dem von reinem Ga bzw. in geringen Anteilen von Ga_2O_3 .

6.6.2 Erzeugung von Au-Tropfen

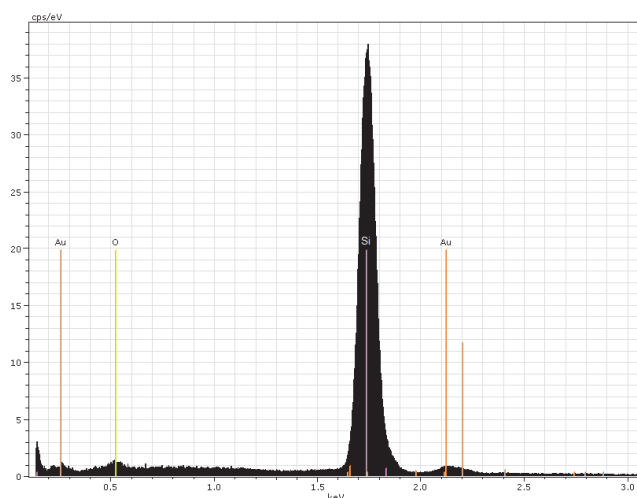
Die Au-Schicht wurde mit einer Beschichtungsanlage auf das Substrat gesputtert und anschließend aufgeheizt. In Tabelle 6.8 stehen die Parameter für die Erzeugung der Au-Tropfen.

Sputtertarget	Reaktionsbedingungen konstant		Schichtdicke [nm]
Au	Substratheizer	400 °C	5
	Tempern	15 min	2,5
	Schichtdicke	variiert	1

Tabelle 6.8: MOCVD-Parameter für die Bildung von Au-Tropfen

Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:



Element	Wt%	At%
Au M	13.88	2.22
O K	1.21	2.40
Si K	84.89	95.37

Abbildung 6.15: EDX-Spektrum und Quantifizierung für Au

Das Ergebnis entspricht dem von reinem Au. Das Signal für Sauerstoff entsteht durch eine dünne Oxidschicht auf der Substratoberfläche.

6.6.3 Abscheidung/Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$

Tabelle 6.9 zeigt die Parameter für die Abscheidung der GaSb-Nanodrähte.

Precursor	Reaktionsbedingungen konstant	Abscheidedauer
${}^t\text{Bu}_3\text{Ga} + {}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$	Versuchsbedingung Argon	30 min 2 h 30 min 3 h 30 min
	Vakuum + Argon	
	Substratheizer Metallreaktor	
	400 °C	
	Gasfluss Argon	
	5 sccm	
	Precursortemperatur Ga	
	40 °C	
	Abscheidedauer Ga	
	2 s	
	Precursortemperatur Sb	- 50 °C
	Temperatur Probenschleife	
	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	
	1 min	
	Abscheidedauer Sb	
	variiert	
	Versuchsbedingung Argon	Abscheidedauer 5 s 7 s 12 s 20 s
	Vakuum + Argon	
	Substratheizer Metallreaktor	
	400 °C	
	Gasfluss Argon	
	5 sccm	
	Precursortemperatur Ga	
	40 °C	
	Abscheidedauer Ga	
	variiert	
	Precursortemperatur Sb	- 50 °C
	Temperatur Probenschleife	
	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min
	Abscheidedauer Sb	
	3 h 30 min	

	Versuchsbedingung Argon	Vakuum + Argon	Substrat
	Substratheizer Metallreaktor	400 °C	Si(111)
	Gasfluss Argon	5 sccm	
	Precursortemperatur Ga	40 °C	
	Abscheidedauer Ga	2 s	
	Precursortemperatur Sb	- 50 °C	
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer Sb	3 h 30 min	
	Substrat	variiert	

Tabelle 6.9: MOCVD-Parameter für die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:

Skalierung, Counts: 47

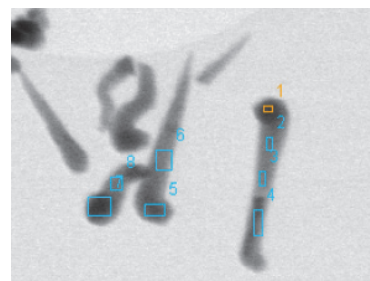
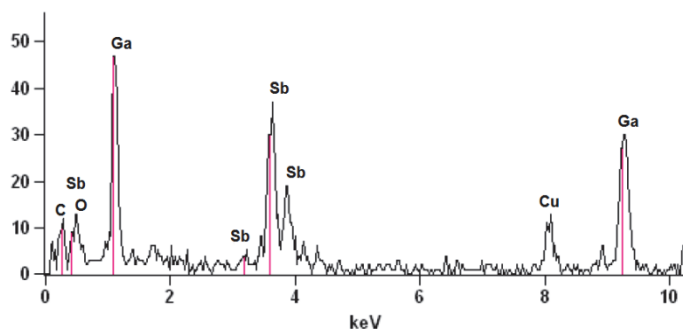


Abbildung 6.16: EDX-Spektrum und Quantifizierung der GaSb-Nanodrähte, Beispiel Punkt 1

Das abgebildete EDX-Spektrum ist eines von mehreren gemessenen Spektren. Die Quantifizierung erfolgte dabei an den jeweiligen Messpunkten. Es beweist eindeutig, dass es sich bei dem Produkt um GaSb-Nanodrähte handelt.

Messpunkt	At% Ga-K	At% Sb-L
1	48.60	51.40
2	49.05	50.95
3	49.04	50.96
4	52.07	47.93
5	58.53	41.48
6	47.79	52.21
7	50.53	49.47
8	52.23	47.77

Tabelle 6.10: Quantifizierungswerte von verschiedenen GaSb-Nanodrähten

XRD-Messung:

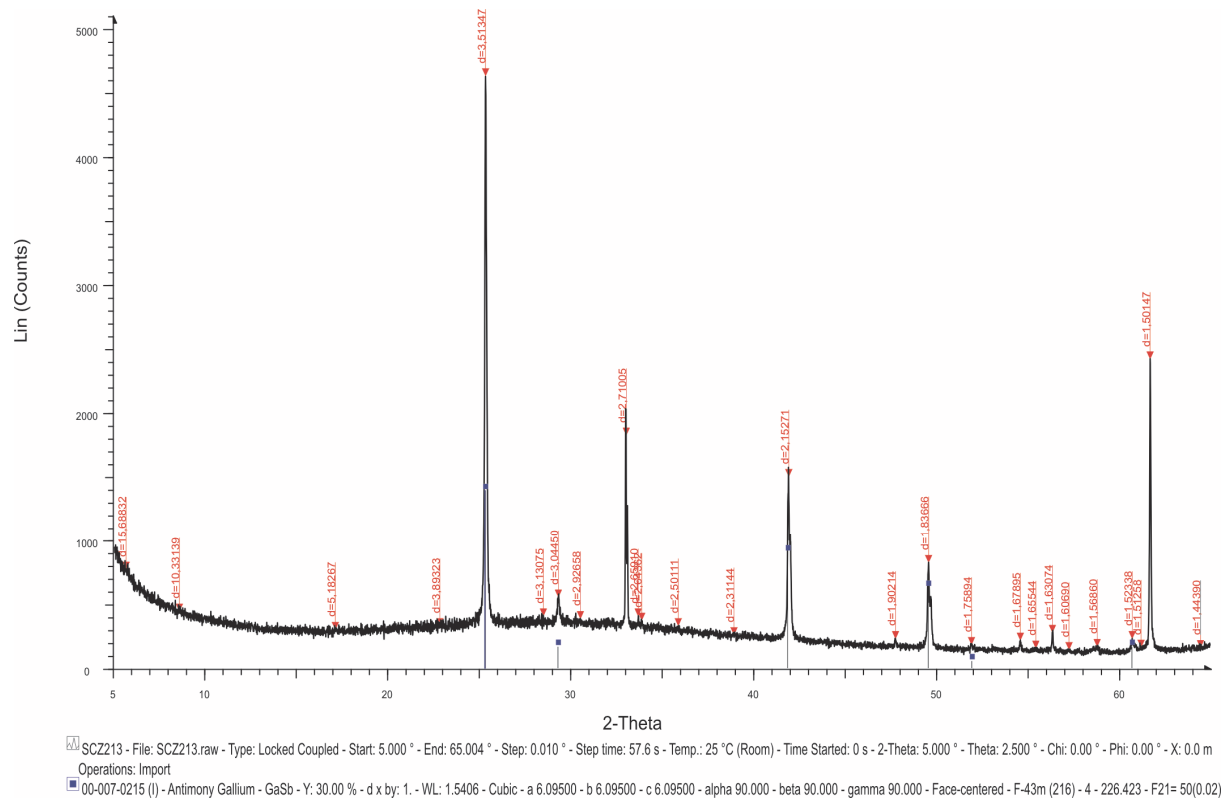


Abbildung 6.17: Röntgendiffraktogramm von GaSb

Das enthaltene Röntgendiffraktogramm entspricht in allen Reflexen denen des kubisch-flächenzentrierten GaSb.

Winkel 2-Theta °	d Werte [Å]	Intensität %	h	k	l
25.281	3.52000	100	1	1	1
29.277	3.04800	12	2	0	0
41.867	2.15600	65	2	2	0
49.555	1.83800	45	3	1	1
51.942	1.75900	4	2	2	2
60.722	1.52400	12	4	0	0

Tabelle 6.11: XRD-Messdaten für GaSb

6.6.4 Abscheidung/ Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2

In der Tabelle 6.12 sind die Parameter für die Abscheidung der GaSb-Nanodrähte dargestellt.

Precursor	Reaktionsbedingungen konstant		Abscheidedauer
${}^t\text{Bu}_3\text{Ga} + \text{Et}_4\text{Sb}_2$	Substratheizer Glasreaktor Ga	400 °C	1 h 30 min
	Substratheizer Glasreaktor Sb	250 °C	1 h 45 min
	Gasfluss Argon Ga-Bubbler	10 sccm	
	Gasfluss Argon Sb-Bubbler	30 sccm	
	Precursortemperatur Ga	40 °C	
	Precursortemperatur Sb	60 °C	
	Temperatur Heizband 1	80 °C	
	Temperatur Heizband 2	120 °C	
	Abscheidedauer Ga	60 s	
	Abscheidedauer Sb	variiert	
	Glasfritte	Sh00	
	Winkelstellung	90°	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	

Tabelle 6.12: MOCVD-Parameter für die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2

Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:

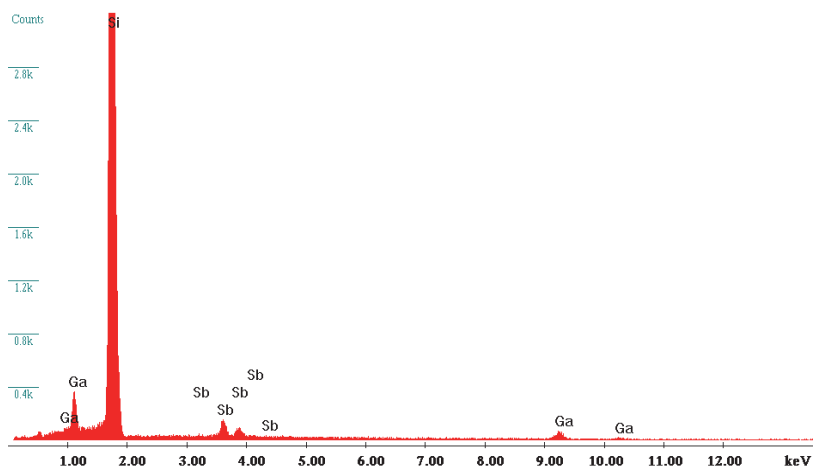


Abbildung 6.18: EDX-Spektrum und Quantifizierung der GaSb-Nanodrähte aus ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2

Das EDX-Spektrum zeigt, dass es sich bei den Drähten um GaSb handelt. Bei der Quantifizierung der GaSb-Nanodrähte wird die Ga angereicherte Basis mitgemessen, was erkennbar an den hohen Atomprozenten für das Ga ist.

XRD-Messung:

Die XRD-Messung gleicht den Ergebnissen aus Abbildung 6.17 und wird deswegen nicht noch einmal aufgeführt.

6.6.5 Au-katalysierte simultane Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$

Bei der Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ wurde die Goldschicht für 15 min auf 400 °C geheizt, um die Au-Tropfen zu erzeugen. Bei den Variationen in der Abscheidetemperatur wurde die Goldschicht jeweils auf die entsprechende Temperatur geheizt und 15 min bis zur Abscheidung gewartet. Beide Precursoren wurden bei diesen Abscheidungen parallel für die entsprechende Abscheidedauer geöffnet und gleichzeitig in die Reaktorkammer eingeleitet.

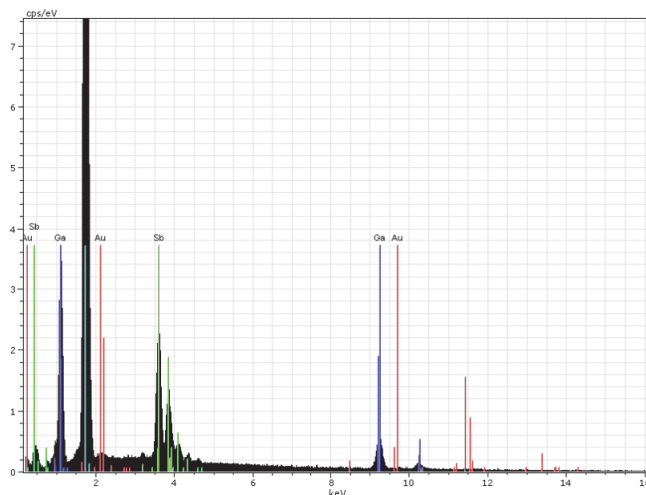
Tabelle 6.13 stellt die Parameter für die Abscheidung der GaSb-Nanodrähte durch Au dar.

Precursor	Reaktionsbedingungen konstant		Schichtdicke [nm]
Au + ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ + ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$	Versuchsbedingung Argon	Vakuum + Argon	1
	Substratheizer Metallreaktor	400 °C	2,5
	Gasfluss Argon	1 sccm	5
	Precursortemperatur Ga	-25 °C	
	Precursortemperatur Sb	-40 °C	
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer	1 h	
	Au Substratbelegung	variiert	
	Versuchsbedingung Argon	Vakuum + Argon	Abscheidedauer [h]
	Substratheizer Metallreaktor	400 °C	3
	Gasfluss Argon	1 sccm	
	Precursortemperatur Ga	-25 °C	
	Precursortemperatur Sb	-40 °C	
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer	variiert	
	Au Substratbelegung	2,5 nm	
	Versuchsbedingung Argon	Vakuum + Argon	Temperatur [°C]
	Substratheizer Metallreaktor	520 °C	500
	Gasfluss Argon	1 sccm	510
	Precursortemperatur Ga	-25 °C	520
	Precursortemperatur Sb	-40 °C	550
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer	1 h	
	Au Substratbelegung	2,5 nm	

	Versuchsbedingung Argon	Vakuum + Argon	Substrat
	Substratheizer Metallreaktor	520 °C	Si(100)
	Gasfluss Argon	1 sccm	InAs(111)
	Precursortemperatur Ga	-25 °C	GaAs(100)
	Precursortemperatur Sb	-40 °C	InP(100)
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer	1 h	
	Au Substratbelegung	2,5 nm	
	Substrat	variiert	
	Versuchsbedingung Argon	Vakuum + Argon	Substrat
	Substratheizer Metallreaktor	520 °C	Si(100)
	Gasfluss Argon	1 sccm	InAs(111)
	Precursortemperatur Ga	-25 °C	GaAs(100)
	Precursortemperatur Sb	-40 °C	InP(100)
	Temperatur Probenschleife	80 °C	
	Substrat ätzen mit HF	1 min	
	Abscheidedauer	3 h	
	Au Substratbelegung	2,5 nm	
	Substrat	variiert	

Tabelle 6.13: MOCVD-Parameter für die Abscheidung von Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:



Element	Wt%	At%
Si K	60.93	83.63
Au L	0.77	0.15
Ga K	15.35	8.48
Sb L	24.39	7.72

Abbildung 6.19: EDX-Spektrum von GaSb und Au

Das EDX-Spektrum zeigt, dass leicht GaSb-reiches Material entstanden ist.

6.6.6 Au-katalysierte Zersetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$

Bei den GaSb-Abscheidungen in der MOCVD-Feststoffanlage wurde das Au belegte Substrat in den Reaktor eingebracht und anschließend aufgeheizt, um die Au-Tropfen zu erzeugen. Bei der eingestellten Temperatur wurde 15 min gewartet, bevor die Abscheidung gestartet wurde. Die Temperatur des Verdampfers wurde konstant eingestellt, wobei diese Temperatur leicht schwankte, da die Heizpatronen von dem Substratheizer durch Wärmestrahlung mit erwärmt wurden. Der Heizer hatte einen Abstand von ca. 8 cm zum Heizpatronenausgang und zur Substanz sowie einen Winkel von 10° .

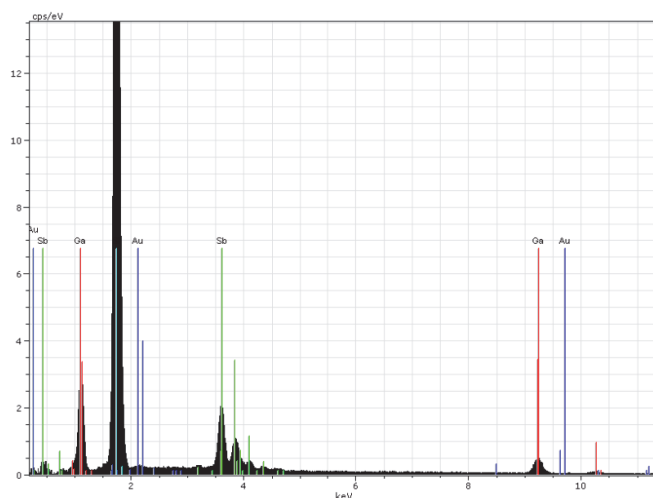
In Tabelle 6.15 sind die Parameter für die Abscheidung der GaSb-Nanodrähte durch Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ dargestellt.

Precursor	Reaktionsbedingungen konstant		Substrat
Au + ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$	Versuchsbedingung	Vakuum	Si(100)
	Substratheizer Feststoffreaktor	550 °C	InAs(111)
	Substrat	variiert	GaAs(100)
	Precursortemperatur	100 °C	InP(100)
	Winkelstellung	10°	
	Abscheidedauer	1 h	
	Einwaage	50 mg	
	Au Substratbelegung	2,5 nm	

Tabelle 6.15: MOCVD-Parameter für die Abscheidung von Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$

Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:

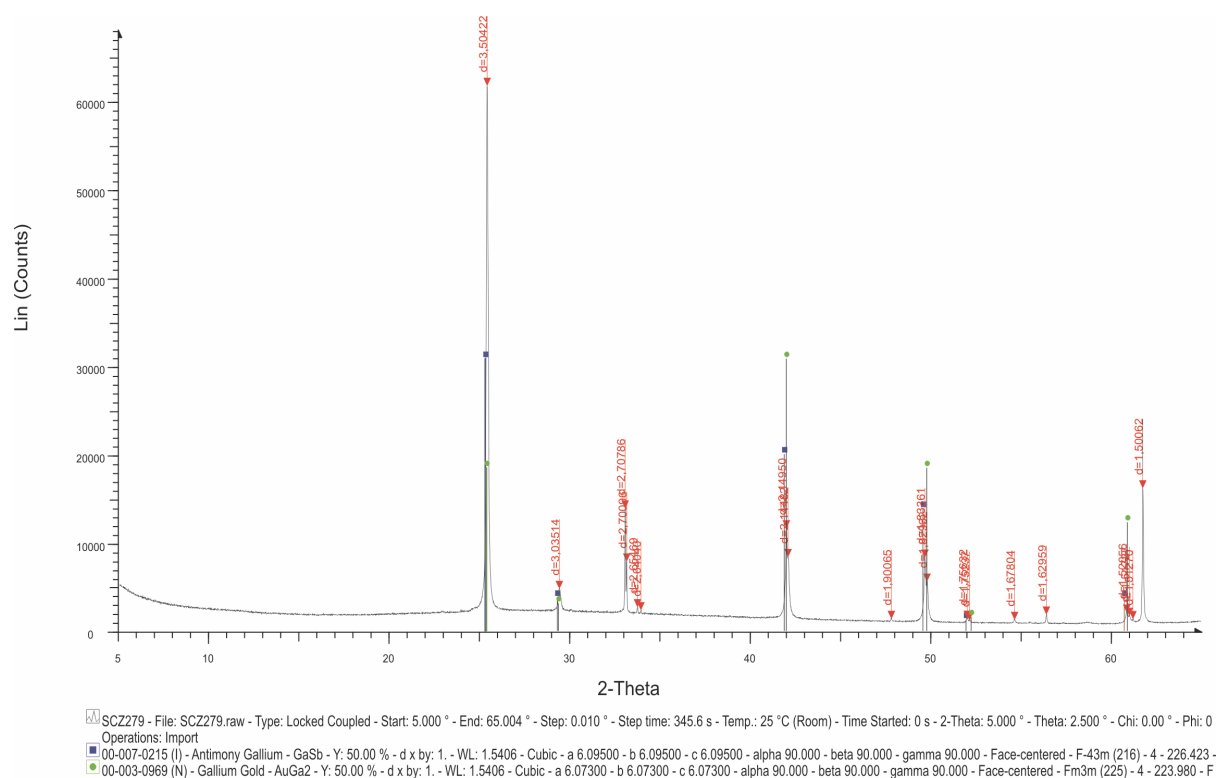


Element	Wt%	At%
Si K	71.97	87.08
Au L	0.48	0.08
Ga K	13.14	6.40
Sb L	23.02	6.42

Abbildung 6.21: EDX-Spektrum und Quantifizierung von GaSb und Au

Das EDX-Spektrum zeigt eindeutig, dass es sich um GaSb handelt.

XRD-Messung:

Abbildung 6.22: Röntgendiffraktogramm von AuGa₂ und GaSb

Winkel 2-Theta ° GaSb	d Werte [Å]	Intensität %	h	k	l
25.281	3.50422	100	1	1	1
29.277	3.03514	12	2	0	0
41.867	2.14482	65	2	2	0
49.555	1.83361	45	3	1	1
51.942	1.75632	4	2	2	2
60.722	1.52056	12	4	0	0
Winkel 2-Theta ° AuGa ₂	d Werte [Å]	Intensität %	h	k	l
25.354	3.51000	60	1	1	1
29.356	3.04000	10	2	0	0
41.989	2.14950	100	2	2	0
49.786	1.82962	60	3	1	1
52.230	1.75237	5	2	2	2
60.899	1.51727	40	4	0	0

Tabelle 6.16: XRD-Messdaten für AuGa₂ und GaSb

Das erhaltene Diffraktogramm entspricht in allen gemessenen Signalen denen des kubisch-flächenzentrierten GaSb und AuGa₂.

6.6.7 Au-katalysierte Zersetzung von $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$

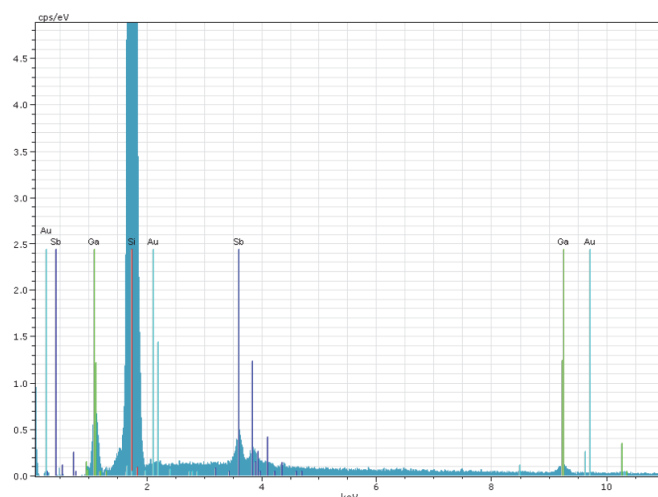
In Tabelle 6.17 sind die Parameter für die Abscheidung der GaSb-Nanodrähte durch Au mit $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ dargestellt.

Precursor	Reaktionsbedingungen konstant		Substrat
Au + $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$	Versuchsbedingung	Vakuum	Si(100)
	Substratheizer Feststoffreaktor	400 °C	InAs(111)
	Substrat	variiert	GaAs(100)
	Precursortemperatur	100 °C	InP(100)
	Winkelstellung	10°	
	Abscheidedauer	1 h	
	Einwaage	70 mg	
	Au Substratbelegung	2,5 nm	

Tabelle 6.17: MOCVD-Parameter für die Abscheidung von Au mit $[\text{tBu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$

Analytik:

EDX-Spektrum und Quantifizierung:

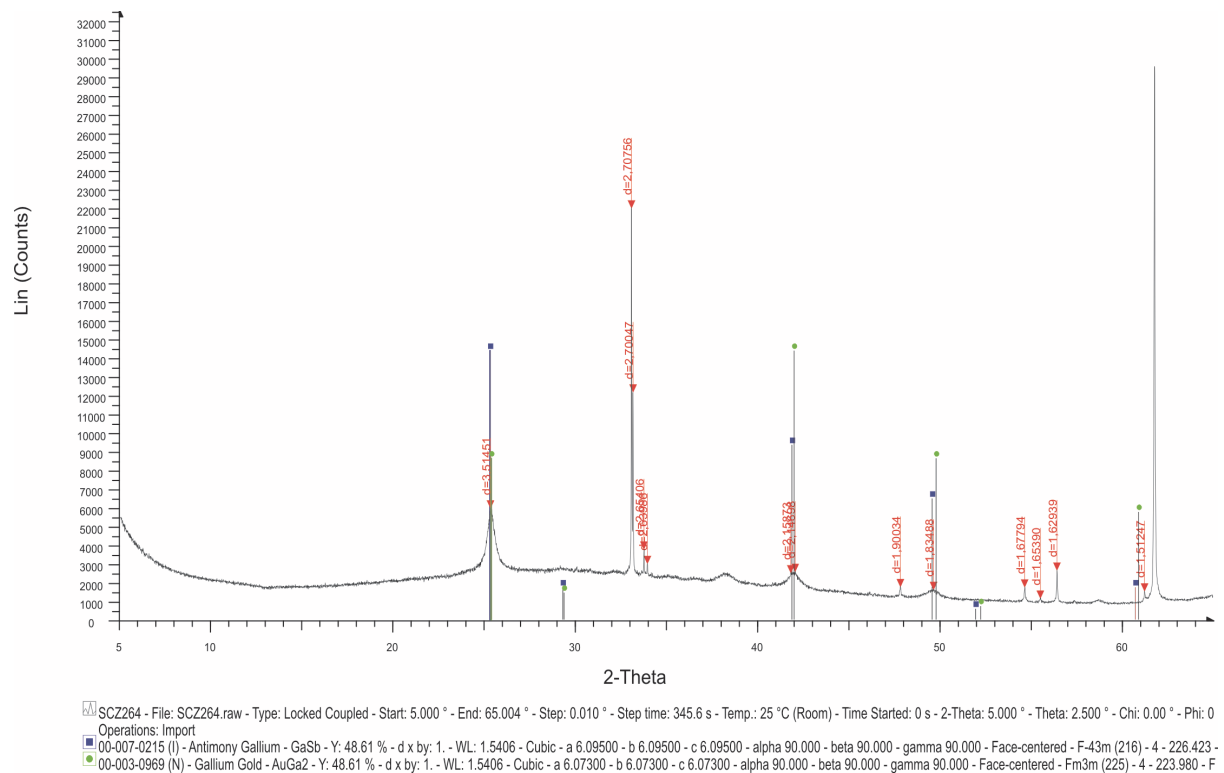


Element	Wt%	At%
Si K	85.59	97.03
Au L	0.36	0.05
Ga K	3.24	1.48
Sb L	5.45	1.42

Abbildung 6.23: EDX-Spektrum und Quantifizierung von GaSb und Au

Das EDX-Spektrum zeigt, dass es sich um GaSb handelt. Der hohe Si-Gehalt resultiert aus der geringen Belegungsdichte des Si(100)-Substrats.

XRD-Messung:

Abbildung 6.24: Röntgendiffraktogramm von AuGa₂ und GaSb

Winkel 2-Theta ° GaSb	d Werte [Å]	Intensität %	h	k	l
25.281	3.51451	100	1	1	1
41.867	2.15873	65	2	2	0
49.555	1.83488	45	3	1	1
Winkel 2-Theta ° AuGa ₂	d Werte [Å]	Intensität %	h	k	l
25.354	3.51451	60	1	1	1
41.989	2.14698	100	2	2	0
49.786	1.83488	60	3	1	1

Tabelle 6.18: XRD-Messdaten für AuGa₂ und GaSb

Das erhaltene Diffraktogramm entspricht in allen gemessenen Signalen denen des kubisch-flächenzentrierten GaSb und des AuGa₂.

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Kollenberg, *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*, Vulkan, Essen, **2009**.
- [2] N. Holonyak Jr., *MRS Bulletin* **2005**, 30, 509.
- [3] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Mater.* **2008**, 7, 105.
- [4] Thomas Mårtensson, Ph.D Thesis, **2008**.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [6] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer, Berlin, **2010**.
- [7] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2006**.
- [8] J. R. Chelikowsky, M. Cohen, *Phys. Rev. B* **1976**, 14, 556.
- [9] I. Vurgaftman, J. Meyer, L. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 5815.
- [10] O. Madelung, *Data in Science and Technology: Semiconductors Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer, Berlin, **1991**.
- [11] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 1871.
- [12] H. Ibach, H. Lueth, *Solid-State Physics*, Springer, Berlin, **2003**.
- [13] Simone Montanari, Ph.D Thesis, Jülich, **2004**.
- [14] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [15] J. J. McChesney, J. Haigh, I. M. Dharmadasa, D. J. Mowthorpe, *Opt. Mater.* **1996**, 6, 63.
- [16] www.itwissen.info (4.11.2011)
- [17] M. L. Hitchman, K. F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition, Principles and Applications*, Academic Press Limited, **1993**.
- [18] K.W.Kolasinski, *Surface Science*, second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [19] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, 34, 83.
- [20] A. I. Hochbaum, P. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 527.
- [21] M. Wautelet, D. Duvivier, *Eur. J. Phys.* **2007**, 28, 953.

- [22] P. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev.* **1976**, *13*, 2287.
- [23] L. Canham, *Nature* **2000**, *408*, 411.
- [24] D. Shiri, Y. Kong, A. Buin, M. P. Anantram, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 073114.
- [25] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647.
- [26] M. A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Müller, C. Ronning, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 051101.
- [27] J. Ristic, E. Calleja, A. Trampert, S. Fernandez-Garrido, C. Rivera, U. Jahn, K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 146102.
- [28] T. Bryllert, L. E. Wernersson, L. E. Fröberg, L. Samuelson, *IEEE Electron Device Letters* **2006**, *27*, 323.
- [29] C. Thelander, H. A. Nilsson, L. E. Jensen, L. Samuelson, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 635.
- [30] S.-W. Chung, J.-Y. Yu, J. R. Heath, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2068.
- [31] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66.
- [32] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 101.
- [33] Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289.
- [34] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, David C. Smith, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *415*, 617.
- [35] L. Samuelson, *Mater. Today* **2003**, *6*, 22.
- [36] H.-G. Rubahn, *Nanophysik und Nanotechnologie*, Teubner, Leipzig, **2002**.
- [37] W. S. Rees, *CVD of Nonmetals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [38] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [39] L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith, *Chemistry of Advanced Materials – An Overview*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [40] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *12*, 156.
- [41] R. A. Fischer, *Chem. in unserer Zeit* **1995**, *29*, 141.
- [42] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials, Vol. 2nd, Revised and Updated Edition*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [43] D. Schuchmann, Ph.D Thesis, Essen, **2009**.

- [44] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Leipzig, **2008**.
- [45] M. Schwartz, Master Thesis, Essen, **2008**.
- [46] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 208.
- [47] C.-Y. Wen, M. C. Reuter, J. Tersoff, E. A. Stach, F. M. Ross, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 514.
- [48] S. N. Mohammad, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224702.
- [49] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7511.
- [50] C. Vaupel, Ph.D Thesis, Hamburg, **2010**.
- [51] S. N. Mohammed, *Nano Lett.* **2008**, *5*, 1532.
- [52] A. Kuczkowski, S. Schulz, W. Assenmacher, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3241.
- [53] H. M. Manasevit, W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1725.
- [54] P. G. Kornreich, L. Walsh, J. Flattery, S. Isa, *Solid-State Electronics* **1986**, *29*, 4, 421.
- [55] T. Ashley, A. B. Dean, C. T. Elliott, G. J. Pryce, A. D. Johnson, H. Willis, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 481.
- [56] P. Yang, R. Yan, M. Fardy, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1529.
- [57] <https://scifinder.cas.org> (22.10.2011)
- [58] M. Jeppsson, K. A. Dick, J. B. Wagner, P. Caroff, K. Deppert, L. Samuelson, L.-E. Wernersson, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4115.
- [59] Y. N. Guo, J. Zou, M. Paladugu, H. Wang, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 231917.
- [60] X. Weng, R. A. Burke, E. C. Dickey, J. M. Redwing, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 514.
- [61] A. Kuczkowski, S. Schulz, W. Assenmacher, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3241.
- [62] P. Caroff, J. B. Wagner, K. A. Dick, H. A. Nilsson, M. Jeppsson, K. Deppert, L. Samuelson, L. Reine Wallenberg, L.-E. Wernersson, *Small* **2008**, *4*, 878.
- [63] A. T. Vogel, J. de Boor, M. Becker, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, V. Schmidt, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 015605.
- [64] A. T. Vogel, J. de Boor, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, V. Schmidt, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1896.

- [65] D. L. Dheeraj, G. Patriarche, L. Largeau, H. L. Zhou, A. T. J. van Helvoort, F. Glas, J. C. Harmand, B. O. Fimland, H. Weman, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 275605.
- [66] S. Vaddiraju, M. K. Sunkara, A. H. Chin, C. Z. Ning, G. R. Dholakia, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7339.
- [67] R.M. Bielefeld, *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, *36*, 105.
- [68] J. S. Foord, F. P. Howard, G. S. McGrady, G. J. Davies, *J. Cryst. Growth* **1998**, *188*, 144.
- [69] M. A. Todd, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 547.
- [70] A. Aardvark, N. J. Mason, P. J. Walker, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **1997**, *35*, 207.
- [71] C. A. Wang, S. Salim, K. F. Jensen, A. C. Jones, *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 55.
- [72] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **1993**, *128*, 503.
- [73] R. A. Burke, X. Weng, M.-W. Kuo, Y.-W. Song, A. M. Itsuno, T. S. Mayer, S. M. Durbin, R. J. Reeves, J. M. Redwing, *J. Electron. Mater.* **2010**, *39*, 355.
- [74] S. Schulz, *Structure and Bonding - Synthesis, Structure and Reactivity of Group 13/15 Compounds Containing the Heavier Elements of Group 15, Sb and Bi*, Vol. 103, Springer, Berlin, **2002**.
- [75] P. Caroff, M. E. Messing, B. M. Borg, K. A. Dick, K. Deppert, L.-E. Wernersson, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 495606.
- [76] C. Chatillon, F. Hodaj, A. Pisch, *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 3598.
- [77] C. Pendyala, S. Vaddiraju, J.H. Kim, J. Jacinski, Z. Chen, M. K Sunkara, *Semicond. Sci. Technol.* **2010**, *25*, 024014.
- [78] http://www.sgte.org/fact/phase_diagram.php?file=Ga-Sb.jpg&dir=SGTE (18.10.2011)
- [79] C. T. Tsai, R. S. Williams, *J. Mater. Res.* **1986**, *1*, 352.
- [80] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488.
- [81] R. Bunsen, *Ann. Chem. Pharm.* **1843**, *46*, 1.
- [82] S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 225.
- [83] F. F. Blicke, U. O. Oakdale, F. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1025.
- [84] F. A. Paneth, H. Loleit, *J. Chem. Soc.* **1935**, 366.
- [85] A. J. Ashe, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 77.

- [86] M. Wieber, Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry - Sb Organoantimony Compounds*, Vol. 1, 8 ed., Springer, Berlin, **1981**.
- [87] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, T. P. Knobloch, *Chem.-Ztg.* **1977**, 101, 399.
- [88] R. A. Kovar, H. Derk, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 11, 2809.
- [89] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1208.
- [90] J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3561.
- [91] S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 1.
- [92] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *Chem. Commun.* **1986**, 1543.
- [93] C. G. Pitt, A. P. Purdy, K. T. Higa, R. L. Wells, *Organometallics* **1986**, 5, 1266.
- [94] R. L. Wells, W. L. Gladfelter, *J. Cluster Sci.* **1997**, 8, 217.
- [95] S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **1999**, 18, 315.
- [96] H. Nöth, W. Schlägle, *Z. Naturforsch. B* **1961**, 16, 473.
- [97] G. Fritz, R. Emül, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416, 19.
- [98] A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, 23, 3615.
- [99] D. Schuchmann, S. Schulz, U. Flörke, *Acta Cryst.* **2007**, E 63, m1606.
- [100] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. Saarenketo, *Organometallics* **2001**, 20, 2000.
- [101] D. Schuchmann, A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, U. Flörke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 931.
- [102] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 235.
- [103] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **1993**, 128, 503.
- [104] S. H. Li, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, R. W. Gedridge, *J. Electron. Mater.* **1991**, 20, 457.
- [105] D. S. Cao, C. H. Chen, C. W. Hill, S. H. Li, G. B. Stringfellow, D. C. Gordon, D. W. Brown, B. A. Vaartstra, *J. Electron. Mater.* **1992**, 21, 583.
- [106] D. Schuchmann, M. Schwartz, S. Schulz, A. Seemayer, K. Wandelt, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 4715.

- [107] V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 361.
- [108] K. A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M. E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Semicond. Sci. Technol.* **2010**, *25*, 024009.
- [109] D. W. Wyrwa, Ph.D Thesis, Essen, **2006**.
- [110] Handbuch zur Airbrush-Pistole HP-200, Version 07/01, Best.-Nr. 243779, Conrad Electronic.
- [111] V. Sivakov, G. Andrä, U. Gösele, and S. Christiansen, *Phys. Stat. Sol.* **2006**, *15*, 3692.
- [112] M. E. Messing, K. Hillerich, J. Johansson, K. Deppert, K. A. Dick, *Gold Bull.* **2009**, *3*, 172.
- [113] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 104321.
- [114] E. Piscopiello, L. Tapfer, M. V. Antisari, P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 035305.
- [115] T. Koljonen, M. Sopanen, H. Lipsanen, T. Tuomi, *J. Electron. Mater.* **1995**, *24*, 1691.
- [116] S. Schulz, S. Fahrenholz, D. Schuchmann, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, F. Reilmann, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9071.
- [117] M. E. Messing, J. Wong-Leung, Z. Zanolli, H. J. Joyce, H. H. Tan, Q. Gao, L. R. Wallenberg, J. Johansson, C. Jagadis, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3899.
- [118] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie, Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, 2. Auflage, Springer, Berlin, **2003**.
- [119] S. Schulz, M. Schwartz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 1475.
- [120] M. Jeppsson, K. A. Dick, J. B. Wagner, P. Caroff, K. Deppert, L. Samuelson, L.-E. Wernersson, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4115.; M. Jeppsson, K. A. Dick, H. A. Nilsson, N. Sköld, J. B. Wagner, P. Caroff, L.-E. Wernersson, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 5119.
- [121] a) K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 3162.; b) K. Haraguchi, K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C1.; c) J. Zou, M. Paladugu, H. Wang, G. J. Auchterlonie, Y.-N. Guo, Y. Kim, Q. Gao, H. J. Joyce, H. T. Tan, C. Jagadish, *Small* **2007**, *3*, 389.

- [122] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, N. V. Sibirev, F. Jabeen, J. C. Harmand, P. Werner, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1247.
- [123] A. Pasturel, E. S. Tasci, M. H. F. Sluiter, N. Jakse, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 140202(R).
- [124] M. Jeppsson, K. A. Dick, H. A. Nilsson, N. Sköld, J. B. Wagner, P. Caroff, L.-E. Wernersson, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 5119.
- [125] M. J. Tambe, S. Ren, S. Gradecák, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4584.
- [126] K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, W. Seifert, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1603.
- [127] C. Soci, X.-Y. Bao, D. P. R. Aplin, D. Wang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 12, 4275.
- [128] M. C. Plante, R. R. LaPierre, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 356.
- [129] A. Subekti, E. M. Goldys, T. L. Tansley, *IEEE* **1997**, 426.
- [130] B. A. Wacaser, K. A. Dick, J. Johansson, M. T. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 153.
- [131] S. Schulz, S. Fahrenholz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, A. Seemayer, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1982.
- [132] S. Schulz, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *5*, 639.
- [133] H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, *J. Inorg. Chem.* **1973**, *16*, 223.
- [134] R. A. Kovar, G. Loaris, H. Derr, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1476.
- [135] M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry - Sb Organoantimony Compounds*, Vol. 1, 8 ed., Springer, Berlin, **1981**.
- [136] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Wiesbaden, **1997**.
- [137] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [138] S. L. Flegler, J. W. Heckman, Jr., K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie, Grundlagen Methoden Anwendungen*, Spektrum, Heidelberg, **1995**.
- [139] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Second Edition, Springer, Berlin, **1998**.
- [140] J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 1, 78.
- [141] N. Bahlawane, F. Reilmann, L.-C. Salameh, K. Kohse-Höinghaus, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom* **2008**, *19*, 947.

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Teil des Periodensystems der Halbleiterelemente der III-V Gruppe sowie der Gruppe IV, Si und Ge sind Einelementhalbleiter, wobei die II-V-Materialien Elementverbindungen sind, wie z.B GaAs oder InP
- Abbildung 2.2: Direkter und indirekter Übergang bei der Absorption von Photonen
- Abbildung 2.3: Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern, Halbmetallen und Metallen
- Abbildung 2.4: Auftragung der Band-Gap-Energie gegen die Gitterkonstante von Halbleitern bei Raumtemperatur
- Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Nanodraht, Nanoröhre und Whisker
- Abbildung 2.6: Erste CVD-Reaktion zur Herstellung von GaAs
- Abbildung 2.7: CVD-Fundamentalprozesse
- Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Filmwachstumsrate von der Substrattemperatur
- Abbildung 2.9: Beispiel für die Entfernung von einem Ethylradikal von einer AlGaAs-Oberfläche durch β -H-Eliminierung
- Abbildung 2.10: Homolytischer M-C-Bindungsbruch
- Abbildung 2.11: Sterische Faktoren am Beispiel des CBE-Wachstums
- Abbildung 2.12: Schematische Darstellung Heiß- und Kaltwand-Reaktor
- Abbildung 2.13: CVD-Prozess mit zwei Einkomponentenprecursoren sowie einem alternativen Single-Source-Precursor
- Abbildung 2.14: Vorgeschlagener schematischer SLS-Mechanismus
- Abbildung 2.15: Darstellung des Nanodrahtwachstums durch den VLS-Prozess am Beispiel von GaSb ausgehend von einem Lewis-Säure-Base-Addukt der Form R_3GaSbR_3
- Abbildung 2.16: Anzahl der Publikationen zum Thema „Nanodrähte“ pro Jahr von 1991-2009
- Abbildung 2.17: Übersicht der Publikationen zu den III-V-Nanodrahthalbleitern
- Abbildung 2.18: Potentielle III-V-Single-Source-Precursoren
- Abbildung 2.19: Kalkuliertes Au-Ga-Phasendiagramm
- Abbildung 2.20: Ga-Sb-Phasendiagramm
- Abbildung 2.21: Ternäres Phasendiagramm des Au-Ga-Sb-Systems bei 298 K
- Abbildung 4.1: Syntheseroute zur Stiban- und Distibanherstellung
- Abbildung 4.2: Alternative Synthesewege zur Herstellung von Tetramethyldistiban
- Abbildung 4.3: Disproportionierungsreaktion des Distibans
- Abbildung 4.4: Synthese von tBu_3Ga

- Abbildung 4.5: Alkaneliminierungs- und Wasserstoffeliminierungsreaktion
- Abbildung 4.6: Salzeliminierungsreaktion
- Abbildung 4.7: Dehalosilylierungsreaktion
- Abbildung 4.8: Dehydrosilylierungsreaktion
- Abbildung 4.9: Dehydrosilylierungsreaktion versus Dehalosilylierungsreaktion
- Abbildung 4.10: Reaktionsmechanismus der Distibanspaltung
- Abbildung 4.11: Vollständiger Mechanismus der Distibanspaltungsreaktion
- Abbildung 4.12: Cold-Wall-MOCVD-Reaktoren für flüssige Precursoren (1+2 oben und Mitte) und feste Precursoren (3 unten)
- Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau MOCVD-Anlage (1)
- Abbildung 4.14: Schematischer Aufbau MOCVD-Anlage (2)
- Abbildung 4.15: Schematischer Aufbau MOCVD-Anlage (3)
- Abbildung 4.16: Ausgang des Verdampferrohres mit dem Substratheizer
- Abbildung 4.17: Schematischer Aufbau der möglichen Orientierung des Substratheizers
- Abbildung 4.18: Ga-Tropfen abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat bei einer Substrattemperatur von 400 °C und einer Ga-Abscheidedauer von A) 10 s, B) 6 s und C) 2 s sowie D) ein Kugeldurchmesser bei optimaler Belegung von ca. 100 nm
- Abbildung 4.19: Schematischer Aufbau der Airbrush-Pistole (1: Nadelabdeckung, 2: Düsenabdeckung, 3: Düse, 4: O-Ring, 5: Abdichtung, 6: Betätigungshebel, 7: Hebelführung, 8: Nadelführung, 9: Federdeckel, 10: Feder, 11: Nadeleinstellschraube, 12: Kappe, 13: Nadel, 14: Stößel, 15: O-Ring, 16: Ventil, 17: Anschlussverschraubung, 18: Schlauchanschluss)
- Abbildung 4.20: Si-Substrate belegt mit Au-Nanopartikel umgeben mit einer Citrathülle bei A) zwei Sprühdurchgängen, B) drei Sprühdurchgängen, C) fünf Sprühdurchgängen und D) einer 300000fachen Vergrößerung
- Abbildung 4.21: Si-Substrat belegt mit Au-Nanopartikeln belegt, aufgeheizt auf 500 °C für 30 min
- Abbildung 4.22: Au-Nanotropfen gebildet aus einer A) 5 nm, B) 2,5 nm, C) 1 nm Goldschicht auf einem Si(100)-Substrat bei 400 °C und einer Heizdauer von 15 min und D) 400000fachen Vergrößerung
- Abbildung 4.23: EDX-Spektrum des abgeschiedenen ¹Bu₃Ga (Galliumtropfen) auf dem Siliziumwafer bei 400 °C Substrattemperatur und einer Abscheidedauer von 2 s

- Abbildung 4.24: EDX-Spektrum der aus der 2,5 nm dicken Au-Schicht gebildeten Au-Nanotropfen
- Abbildung 4.25: GaSb-Nanodrähte abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat bei einer Temperatur von 400 °C mit einer Ga-Abscheidedauer von jeweils 2 s und Sb A) 30 min, B) 2 h 30 min und C) 3 h 30 und D) zeigt die Länge (ca. 630 nm) des aus dem Versuch resultierenden GaSb-Nanodrahts
- Abbildung 4.26: GaSb-Nanodrähte abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat bei einer Temperatur von 400 °C mit einer Ga-Abscheidedauer von A) 5 s, B) 7 s, C) 12 s und D) 20 s und einer Sb-Abscheidedauer von 3 h 30 min
- Abbildung 4.27: GaSb-Nanodrähte abgeschieden auf einem Si(111)-Substrat bei einer Temperatur von 400 °C mit einer Ga-Abscheidedauer von 2 s und 3 h 30 min für Sb
- Abbildung 4.28: EDX-Spektrum der GaSb-Nanodrähte gemessen von der Probe SCZ187 mit einem Philips CM30 T (LaB6 @ 300 kV UAcc) und einer Thermo-NSS EDX (Si)-Einheit
- Abbildung 4.29: Röntgendiffraktogramm von GaSb-Nanodrähten bei 400 °C abgeschieden an katalytisch wirksamen Ga-Tropfen auf einem Si(100)-Substrat
- Abbildung 4.30: Röntgendiffraktogramm des mit HF gereinigten und unbeschichteten Si(100)-Substrates
- Abbildung 4.31: TEM-Aufnahme des GaSb-Nanodrahts
- Abbildung 4.32: Feinbereichselektronenbeugung des GaSb-Nanodrahts am Kopf und am Schwanz
- Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen zeigen konisch zulaufende GaSb-Nanodrähte, gebildet bei einer Substrattemperatur von 250 °C mit unterschiedlichen Abscheidzeiten von Et_4Sb_2 bei 90 min (A,C) und 120 min (B,D)
- Abbildung 4.34: EDX-Spektrum gemessen von der Probe SCZ107 der GaSb-Nanodrähte gewachsen aus ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2
- Abbildung 4.35: Au-Schichten A) 1 nm, B) 2,5 nm und C) 5 nm und D) einige GaSb-Nanodrähte bei 200000facher Vergrößerung
- Abbildung 4.36: GaSb-Abscheidung bei einer Au-Schicht von 2,5 nm und einer Abscheidedauer von A) 1 h, B) 3 h auf Si(100) bei 400 °C
- Abbildung 4.37: GaSb-Abscheidungen mit Au-Nanotropfen auf einem Si(100)-Substrat bei einer Temperatur von A) 500 °C, B) 510 °C, C) 520 °C und D) 550 °C und einer Abscheidezeit von 1 h

- Abbildung 4.38: Ausschnitt der Substratoberfläche mit GaSb-Nanodrähten bei 9500facher Vergrößerung
- Abbildung 4.39: Oberflächenvergrößerung des GaSb-Nanodrahts auf der Substratoberfläche mit 45000facher Vergrößerung und einer Länge des Drahtes von $1.291\mu\text{m}$
- Abbildung 4.40: GaSb-Abscheidungen auf Si(100) A+B, InAs(111) C+D, GaAs(100) E+F und InP(100) G+H bei $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeweils für eine Abscheidedauer von 1 h und 3 h
- Abbildung 4.41: GaSb-Abscheidungen von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}^i\text{Pr}_3$ mit 50 mg Feststoff auf A) GaAs(100), B) InAs(111), C) Si(100) und D) InP(100) bei $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Abscheidedauer von 1 h
- Abbildung 4.42: GaSb-Nanodrähte auf InP(100) mit einer 100000fachen Vergrößerung
- Abbildung 4.43: GaSb-Abscheidungen von $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$ mit 70 mg Feststoff auf A) Si(100), B) InAs(111), C) GaAs(100) und D) InP(100) bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Abscheidedauer von 1 h
- Abbildung 4.44: GaSb-Nanodrähte bei einer 14000fachen Vergrößerung und einem Kippwinkel von 35°
- Abbildung 4.45: GaSb-Nanodrähte bei einer 100000fachen Vergrößerung
- Abbildung 4.46: GaSb-Nanodrähte bei einer 200000fachen Vergrößerung
- Abbildung 4.47: EDX-Spektrum der GaSb-Nanodrähte hergestellt mit Au als katalytisch wirksames Partikel
- Abbildung 4.48: Röntgendiffraktogramm von GaSb bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschieden auf einem Si(100)-Substrat belegt mit katalytisch wirksamen Au-Tropfen
- Abbildung 5.1: Cold-Wall-Reaktorkammer mit BN-Heizer
- Abbildung 6.1: Schnitt durch eine Röntgenröhre
- Abbildung 6.2: Bragg-Reflexion an einer Netzebenenschar mit dem Abstand d_{hkl}
- Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Elektrodenkammer
- Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau des Elektronenmikroskops
- Abbildung 6.5: Eindringtiefe des Elektronenstrahls in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung (Bild links) und der Ordnungszahl (Bild rechts)
- Abbildung 6.6: Schematische Darstellung vom Wechselwirkungsbereich und der Austrittstiefe der Sekundärelektronen
- Abbildung 6.7: Kanteneffekteinfluss an der Oberfläche
- Abbildung 6.8: Charakteristische Röntgenstrahlerzeugung durch einen inelastischen Stoß

- Abbildung 6.9: DSC-Messung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$
- Abbildung 6.10: DSC-Messung von Et_4Sb_2
- Abbildung 6.11: DSC-Messung von ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$
- Abbildung 6.12: DSC-Messung von $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$
- Abbildung 6.13: DSC-Messung von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}{}^i\text{Pr}_3$
- Abbildung 6.14: EDX-Spektrum und Quantifizierung für ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$
- Abbildung 6.15: EDX-Spektrum und Quantifizierung für Au
- Abbildung 6.16: EDX-Spektrum und Quantifizierung der GaSb-Nanodrähte, Beispiel Punkt 1
- Abbildung 6.17: Röntgendiffraktogramm von GaSb
- Abbildung 6.18: EDX-Spektrum und Quantifizierung der GaSb-Nanodrähte aus ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2
- Abbildung 6.19: EDX-Spektrum von GaSb und Au
- Abbildung 6.20: Röntgendiffraktogramm von Au, AuGa_2 und GaSb
- Abbildung 6.21: EDX-Spektrum und Quantifizierung von GaSb und Au
- Abbildung 6.22: Röntgendiffraktogramm von AuGa_2 und GaSb
- Abbildung 6.23: EDX-Spektrum und Quantifizierung von GaSb und Au
- Abbildung 6.24: Röntgendiffraktogramm von AuGa_2 , und GaSb

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Band-Gap-Energien E_g [eV] für einige Elemente und Verbindungs-halbleiter bei 0 K
Tabelle 2.2:	Anwendungsbereiche für III-V-Halbleitermaterialien
Tabelle 2.3:	Übersicht der chemischen und physikalischen Abscheidungsverfahren
Tabelle 2.4:	Vergleich des klassischen CVD-Verfahrens mit dem MOCVD-Verfahren
Tabelle 4.1:	Dampfdruck verschiedener Gruppe III-V-Precursoren
Tabelle 4.2:	EDX-Quantifizierung der dargestellten Abscheidungen von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$
Tabelle 4.3:	EDX-Quantifizierung der dargestellten Abscheidungen von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2
Tabelle 4.4:	EDX-Quantifizierung der dargestellten Abscheidungen von Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$ sowie Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}{}^i\text{Pr}_3$ und $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$
Tabelle 6.1:	Summe der verschiedenen Netzebenen von GaSb
Tabelle 6.2:	DSC-Messergebnisse von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$
Tabelle 6.3:	DSC-Messergebnisse von Et_4Sb_2
Tabelle 6.4:	DSC-Messergebnisse von ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$
Tabelle 6.5:	DSC-Messergebnisse von $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$
Tabelle 6.6:	DSC-Messergebnisse von ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}{}^i\text{Pr}_3$
Tabelle 6.7:	MOCVD-Parameter für die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$
Tabelle 6.8:	MOCVD-Parameter für die Bildung von Au-Tropfen
Tabelle 6.9:	MOCVD-Parameter für die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$
Tabelle 6.10:	Quantifizierungswerte von verschiedenen GaSb-Nanodrähten
Tabelle 6.11:	XRD-Messdaten für GaSb
Tabelle 6.12:	MOCVD-Parameter für die Abscheidung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und Et_4Sb_2
Tabelle 6.13:	MOCVD-Parameter für die Abscheidung von Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{Ga}$ und ${}^i\text{Pr}_3\text{Sb}$
Tabelle 6.14:	XRD-Messdaten für Au, AuGa_2 und GaSb
Tabelle 6.15:	MOCVD-Parameter für die Abscheidung von Au mit ${}^t\text{Bu}_3\text{GaSb}{}^i\text{Pr}_3$
Tabelle 6.16:	XRD-Messdaten für AuGa_2 und GaSb
Tabelle 6.17:	MOCVD-Parameter für die Abscheidung von Au mit $[{}^t\text{Bu}_2\text{GaSbEt}_2]_2$
Tabelle 6.18:	XRD-Messdaten für AuGa_2 und GaSb

10 Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die interessante Themenstellung, die sehr intensive Betreuung und die gute Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Matthias Epple danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Matthias Epple danke ich Jürgen Gündel-Graber für die röntgendiffraktometrischen Messungen meiner Proben und Herrn Smail Boukercha für die hochauflösenden ESEM-Aufnahmen meiner Substratoberflächen.

Des Weiteren danke ich aus dem Arbeitskreis Herrn Burkhardt Hansen für die schnellen technischen Umsetzungen meiner Ideen und für die Hilfestellung bei physikalischen und elektronischen Problemen.

Auch möchte ich aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner Mader (Universität Bonn) Herrn Dr. Wilfried Assenmacher für die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen danken.

Ein besonderer Dank geht an die Werkstätten der Universität Duisburg-Essen für die Herstellung der einzelnen Bauteile für die MOCVD-Reaktoren.

Bei Anna Weber, Raphaela Schäper, Stefan Heimann und Thomas Lostak möchte ich mich für die vielen spannenden Diskussionen und hitzigen Debatten in unserem Büro bedanken. Die schönen Familienausflüge in und um Essen werden mir in Erinnerung bleiben. Ich hoffe, dass diese Freundschaften lange bestehen bleiben.

Bei Thomas Lostak, Anna Weber und Raphaela Schäper möchte ich mich zudem für das mühevollen Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Bei Marlene Münch möchte ich mich bedanken für deren Tipps und Ideen rund ums Thema CVD.

Andreas Kuczkowski danke ich für die vielen Diskussionen und Ratschläge sowie für die Durchführung der DSC-Messungen.

Auch unserer Sekretärin Dagmar Goetz möchte ich danken für die schnelle Bearbeitung der organisatorischen Dinge und für das offene Ohr, was sie immer für mich hatte.

Auch möchte ich mich bei allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz bedanken für die Unterstützung bei meiner Arbeit.

Bei meinem Freund Dr. Karsten Schmitz möchte ich mich bedanken, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand, wenn es mal nicht so klappte, wie ich es gerne gehabt hätte.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die immer für mich da waren und ohne die ich wahrscheinlich dieses Ziel nie erreicht hätte.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Stephanie bedanken, die mir in allen Lebenslagen immer zur Seite stand, meine Launen ertragen musste und die mich sehr bei meinem Studium und dieser Arbeit unterstützt hat.

An dieser Stelle möchte ich noch allen Menschen danken, die in ihrer Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

11 Publikationen

Aus der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ergebnisse in Fachzeitschriften publiziert:

1. „*Tailor-made Precursors for the Deposition of Sb-containing Materials by MOCVD Process*“,
D. Schuchmann, M. Schwartz, S. Schulz, *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310, 4715.
2. „*Self-catalyzed growth of GaSb nanowires at low reaction temperatures*“,
S. Schulz, M. Schwartz, A. Kuczkowski, W. Assenmacher, *J. Crystal Growth* **2010**, 312, 1475.

Aktive Teilnahme (Poster) auf folgenden Tagungen:

1. „*Synthesis and Properties of Novel Precursors for the Deposition of Sb and Bi Films by MOCVD Process*“, German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, Essen, **2008**.
2. „*Self-catalyzed Growth of GaSb and Bi Nanowires at Low Substrate Temperatures*“, Nanostructured Thermoelectrics: Theory, Model Systems And Controlled Synthesis SPP1386 Winter School, Bremen, **2010**.

Nicht aktive Teilnahme (Poster) auf folgenden Tagungen:

1. „*Novel organometallic precursors for the synthesis of nanoscale Sb- and Bi-containing materials by solution-based and gas phase-based processes*“, Nanofair 8. Internationales Nanotechnologie Symposium, Dresden, **2010**.

12 Lebenslauf

Marcel Schwartz

Persönliche Daten

Geburtsdatum	03.10.1978 (Paderborn)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

Schulausbildung

1985 – 1989	Comenius-Grundschule Elsen
1989 – 1996	Realschule Schloß Neuhaus
	Abschluss: Fachoberschulreife

Berufsausbildung

08/1996 – 01/2000	Ausbildung als Chemielaborant beim chemischen Untersuchungsamt des Kreises Paderborn
	Abschluss: Chemielaborant
01/2000 – 08/2000	Berufliche Weiterbeschäftigung in der Probenentnahme für das chemische Untersuchungsamt des Kreises Paderborn

Weiterbildungskolleg

08/2000 - 01/2003	Besuch des Westfalen-Kollegs Paderborn
	Abschluss: Fachhochschulreife (Note: 2,9)

Hochschulausbildung

- 10/2003 – 09/2006 Studium „Chemie und Chemietechnik: Studienrichtung Chemie“ an der Universität Paderborn

Abschluss: Bachelor of Science in Chemistry (Note: gut)
- 10/2006 – 03/2008 Masterstudium im Bereich „Chemie und Gesundheit“ an der Universität Paderborn
- 04/2008 – 09/2008 Masterarbeit im Arbeitskreis „Anorganische Chemie“ von Professor Dr. Stephan Schulz an der Universität Duisburg-Essen

Thema: Organostibane-Bismutane – Precursoren für nanoskalige Materialien

Abschluss: Master of Science in Chemistry
- 11/2008 – 12/2011 Promotion im Arbeitskreis „Anorganische Chemie“ von Professor Dr. Stephan Schulz an der Universität Duisburg-Essen

Tätigkeiten während der HochschulausbildungMitarbeit im Fachschaftsrat des Departments Chemie der Universität Paderborn:

- 2003-2007 Mitglied im Fachschaftsrat Chemie der Universität Paderborn

Aufgaben: Redaktion der Departmentszeitung, Betreuung und Beratung der Studienanfänger (Erstsemestereinführung), Planung und Organisation der Fachbereichsparty, Kassenwart, Evaluation der Vorlesungen und Seminare (Qualität der Lehre)
- 2005-2006 Studentisches Mitglied in der Außendarstellungskommission des Departments Chemie

Planung und Durchführung von Aktionen zur Präsentation des Departments Chemie in der Öffentlichkeit

Beispiel: Berufsorientierungsmesse im Heinz-Nixdorf Forum
- 2007-2008 Mitarbeit in der Fachschaftsvertretung

2008-2011 Assistent im Grundpraktikum „Anorganische Chemie“ an der
Universität Duisburg-Essen

Aufgaben als Studentische Hilfskraft an der Universität Paderborn:

02/2005-08/2005 Studentische Hilfskraft im Fachbereich Analytische und Anorganische
Chemie

Aufgabe: Anlegen einer Datenbank zur Literaturrecherche

08/2005-10/2005 Studentische Hilfskraft bei Prof. Dr. Schulz (Anorganische Chemie)

Aufgaben: Synthesen zur Ringherstellung (Labor), Betreuung des
Grundpraktikums „Anorganische Chemie“

05/2006-07/2006 Studentische Hilfskraft bei Prof. Dr. Schulz (Anorganische Chemie)

Aufgabe: Betreuung des Grundpraktikums „Anorganische Chemie“

10/2006-12/2006 Studentische Hilfskraft bei Prof. Dr. Schulz (Anorganische Chemie)

Aufgabe: Betreuung des Praktikums „Qualitative und Quantitative
Analyse“

Erklärung

„Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertationsarbeit selbstständig verfasst und keine anderen Quellen oder Hilfsmittel als die angegebenen benutzt wurden. Alle Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall unter genauer Angabe der Quelle deutlich als Entlehnung kenntlich gemacht. Das gleiche gilt auch für die dargestellten Zeichnungen und Darstellungen.“

Essen, den 16.12.2011

